

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018192 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 31/18**,
C07F 9/572, 15/00, C07C 29/16, 29/141, 45/50, 253/10,
51/14

(74) Anwalt: **POHL, Michael**; Reitsstötter, Kinzebach & Part-
ner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/09455**

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. August 2002 (23.08.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 494.3 24. August 2001 (24.08.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **AHLERS, Wolfgang**
[DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). **PA-
CIELLO, Rocco** [US/DE]; Seebacherstrasse 70, 67098
Bad Dürkheim (DE). **MACKEWITZ, Thomas** [DE/DE];
Schmitzstrasse 8, 68219 Mannheim (DE). **VOLLAND,**
Martin [DE/DE]; Schiffgasse 4, 69117 Heidelberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,**
AU, A7, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH,**
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR THE PRODUCTION OF 2-PROPYLHEPTANOL**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-PROPYLHEPTANOL**

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of 2-propylheptanol, comprising the hydroformylation of butene, aldol condensation of the hydroformylation product thus obtained and the catalytic hydrogenation thereof. The invention also relates to novel catalysts for the hydroformylation step and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, umfassend die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und deren katalytische Hydrierung. Die Erfindung betrifft weiterhin neue Katalysatoren für den Hydroformylierungsschritt und deren Verwendung.

WO 03/018192 A2

Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, umfassend die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und deren katalytische Hydrierung. Die Erfindung betrifft
10 weiterhin neue Katalysatoren für den Hydroformylierungsschritt und deren Verwendung.

Zur Modifizierung der thermoplastischen Eigenschaften einer Vielzahl großtechnisch wichtiger Produkte, wie speziell Kunststoffe,
15 aber auch Lacke, Beschichtungsmittel, Dichtungsmassen etc. werden in großen Mengen so genannte Weichmacher eingesetzt. Eine wichtige Klasse von Weichmachern sind die Ester-Weichmacher, zu denen unter anderem Phthalsäureester, Trimellithsäureester, Phosphorsäureester etc. zählen. Die zur Herstellung der Ester-Weichmacher
20 eingesetzten Alkohole werden allgemein als Weichmacheralkohole bezeichnet. Zur Herstellung von Ester-Weichmachern mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften besteht ein Bedarf an Weichmacheralkoholen mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die zu einem geringen Grad verzweigt sind (so genannte semilinearer Alkohole),
25 und an entsprechenden Gemischen davon. Dazu zählt insbesondere 2-Propylheptanol und es enthaltende Alkoholgemische.

Die DE-A-100 03 482 beschreibt ein integriertes Verfahren zur Herstellung von C₉-Alkoholen und C₁₀-Alkoholen aus Buten und Butan
30 enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemischen, bei dem man unter anderem das Kohlenwasserstoffgemisch einer Hydroformylierung unterzieht und die dabei erhaltenen C₅-Aldehyde einer Aldolkondensation und anschließenden katalytischen Hydrierung zu C₁₀-Alkoholen unterzieht.

35

Allgemein kommt es bei der Hydroformylierung von Olefinen mit mehr als 2 C-Atomen aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbin-
40 dungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt. Bei der Herstellung von 2-Propylheptanol oder von Alkoholgemischen

45

2

mit hohem Anteil von 2-Propylheptanol durch Hydroformylierung von Buten und anschließender Aldolkondensation kann es somit bei der Hydroformylierung leicht nicht nur zur Bildung von n-Valeraldehyd, sondern auch von unerwünschten Produktaldehyden kommen, wodurch das gesamte Verfahren wirtschaftlich benachteiligt wird.

Werden zur Hydroformylierung technische Gemische, beispielsweise C₄-Schnitte eingesetzt, die in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung stehen und die im Wesentlichen aus einem Gemisch von 1,3-Butadien, Isobuten, 1-Buten und 2-Buten sowie im Allgemeinen Butan bestehen, so muss der eingesetzte Hydroformylierungskatalysator möglichst selektiv die Hydroformylierung terminaler Olefine (1-Buten) ermöglichen und/oder zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position befähigt sein. An der Bereitstellung solcher Hydroformylierungskatalysatoren besteht auch allgemein ein großes technisches Interesse. Eine weitere Forderung, die an Hydroformylierungskatalysatoren gestellt wird, ist eine gute Stabilität, sowohl unter den Hydroformylierungsbedingungen als auch bei der Aufarbeitung, da Katalysatorverluste sich in besonderem Maße negativ auf die Wirtschaftlichkeit des entsprechenden Verfahrens auswirken.

L. A. van der Veen et al. beschreiben in Organometallics 1999, 18, S. 4765-4777 den Einsatz phosphacyclischer Diphosphine mit Rückgraten vom Xanthen-Typ zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung.

S. C. van der Slot et al. beschreiben in Organometallics 2000, 19, S. 2504-2515 Phosphordiamid-Chelatliganden mit Bisphenol- oder Xanthen-Rückgrat, deren Diamid-Einheit durch Biuret-Gruppen gebildet wird.

Die WO 98/42716 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Bisphosphino-1,1'-binaphthylen, deren Phosphoratome neben einer Vielzahl weiterer Reste auch Pyrrolgruppen tragen können.

Die US 3,816,452 beschreibt die Herstellung unterschiedlich substituierter Pyrrolyl-Monophosphane und deren Verwendung als Flammenschutzmittel.

K. G. Moloy et al. beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) unsubstituierte bzw. nicht anellierte ein- und zweikernige Pyrrolylverbindungen und deren Rh- und Mo-Komplexe.

D. C. Smith et al. beschreiben in Organometallics 19, S. 1427-1433 (2000) Platinkomplexe des Bis(dipyrrolylphosphino)ethans. Eine konkrete Anwendung dieser Verbindungen und ihrer Metallkomplexe für katalytische Zwecke wird nicht erwähnt.

5

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in J. Organomet. Chem. 552, S.159-164 (1998) Trispyrrolylphosphan-Rhodium-Komplexe als Katalysatoren zur Hydrierung von Olefinen und Arenen. Diese Komplexe basieren auf unsubstituierten bzw. nicht anellierten Pyrrolresten.

10

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, S. 1831-1837 Rhodiumkomplexe mit N-Pyrrolylphosphinen und deren Einsatz als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.

15

A. M. Trzeciak et al. beschreiben in C. R. Acad. Sci., Série IIC, S. 235-239 (1999) die Hydroformylierung von Vinylsilanen mit Trispyrrolylphosphan-modifizierten Rhodiumkatalysatoren.

20 Die EP-A-0 754 715 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung, umfassend ein Metall der VIII. Nebengruppe und ein Alkylen-verbrücktes Di(pyrrolyl-phenyl-phosphin) und deren Einsatz zur Herstellung von Polyketonen. Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Liganden mit substituierten bzw. anellierten Pyrrolresten sind nicht beschrieben.

25

Die WO 00/56451 (DE-A-199 13 352) betrifft am Phosphoratom mit Pyrrolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

30

Die WO-A-96/01831 beschreibt chirale Diphosphine biheterocyclischer Verbindungen von aromatischen, 5-atomigen Heterocyclen und deren Verwendung in chiralen Katalysatoren für stereoselektive Reaktionen. Dabei sind die heterocyclischen Kerne über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander verknüpft.

35

Die WO-A-99/52915 beschreibt chirale phosphoratomhaltige Liganden auf Basis von bicyclischen Verbindungen von carbocyclischen und heterocyclischen 5- bis 6-atomigen Verbindungen. Dabei sind die den Bicyclus bildenden aromatische Ringe über eine Einfachbindung zwischen zwei Ringkohlenstoffatomen miteinander verknüpft.

40

45 Die WO-A-99/52632 betrifft ein Verfahren zur Hydrocyanierung unter Einsatz phosphorhaltiger Chelatliganden mit 1,1'-Bisphenylen- oder 1,1'-Bisnaphthylenrückrat, in denen das Phosphoratom mit un-

substituierten Pyrrol-, Indol- oder Imidazolgruppen substituiert sein kann, die über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind.

- 5 J. Shen et al. beschreiben in Organometallics 1998, 17, S. 3000-3005 kalorimetrische Studien an Diphosphin-Chelatliganden, wobei unter anderem Hydrazid-verbrückte Diphenylphosphine und Alkylen-verbrückte Dipyrrolphosphine eingesetzt werden.
- 10 H. Brunner und H. Weber beschreiben in Chem. Ber. 118, S. 3380-3395 (1985) optisch aktive Aminophosphane und deren Einsatz in der enantioselektiven Hydrosilylierung. Diese Liganden werden durch Kondensation von 2-Pyrrolcarbaldehyd bzw. 2-Acetylpyrrol mit 1-Phenylethylamin und gegebenenfalls weiteren Folge-
- 15 reaktionen hergestellt und können Pyrrolstickstoff-phosphonierte Gruppen aufweisen.

- Die WO 01/58589 beschreibt Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, basierend auf Diaryl-anellierten Bi-
- 20 cyclo[2.2.2]-Grundkörpern und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten. Dabei können an das Atom der 5. Hauptgruppe prinzipiell auch Hetarylreste gebunden sein.

- Die DE-A-100 23 471 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Phosphinliganden umfasst, der zwei Triarylphosphingruppen aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische
- 30 verbrückende Gruppe gebunden ist. Dabei können die Phosphoratome als weitere Substituenten unter anderem auch Hetarylgruppen aufweisen.

- Die DE-A-100 46 026.7 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem man als Katalysator einen Komplex auf Basis einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist.

- 40 R. Jackstell et al. beschreiben in Eur. J. Org. Chem. 2001, S. 3871-3877 (veröffentlicht am 10.09.2001) die Synthese von Pyrrol-, Indol- und Carbazolphosphanen und deren Einsatz als einzählige Liganden bei der Hydroformylierung von 2-Penten.

Die US 5,710,344 beschreibt phosphoratomhaltige Liganden mit 1,1'-Biphenylen- oder 1,1'-Binaphthylenrückrat, die mit unsubstituierten Pyrrol-, Imidazol- oder Indolgruppen substituiert sein können, die über ein Ringstickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind. Diese Liganden eignen sich für Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Metallen der VIII. Nebengruppe.

Die JP-A-2002 047294 beschreibt Phosphorchelatverbindungen mit Rückgraten vom Biphenylen-Typ, bei denen an die Phosphoratome zu dem jeweils zwei Stickstoff-Heterocyclen gebunden sind. Sie eignen sich als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren. Dabei werden als Stickstoffheterocyclen sowohl unsubstituierte als auch substituierte und in anellierte Ringsysteme integrierte Pyrrolgruppen eingesetzt. Eine Bevorzugung von substituierten sowie von in ein anelliertes Ringsystem integrierten und insbesondere zusätzlich substituierten Pyrrolgruppen ist diesem Dokument nicht zu entnehmen. Der Einsatz von Liganden vom Biphenylen-Typ, bei denen an die Phosphoratome wenigstens ein 3-Alkylindol-1-ylrest gebunden ist, wird in diesem Dokument nicht beschrieben.

Die unveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP02/03543 beschreibt Pnicogenchelateverbindungen (d. h. Verbindungen des P, As oder Sb), die eine über das Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebundene Pyrrolgruppe aufweisen. Sie eignen sich für den Einsatz in Hydroformylierungskatalysatoren.

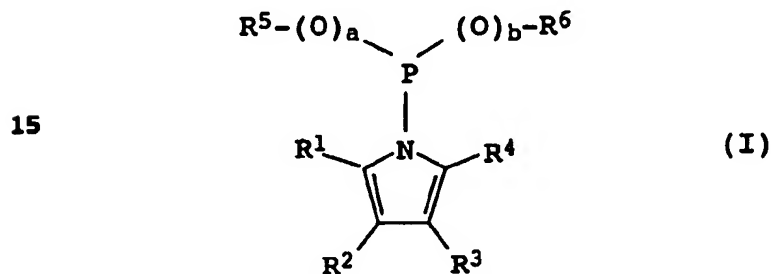
Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 05 361.8 beschreibt Phosphorchelatverbindungen, bei denen an beide Phosphoratome jeweils drei Stickstoffatome kovalent gebunden sind, welche selbst Teil eines aromatischen Ringsystems sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol zur Verfügung zu stellen. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, neue Liganden zur Verfügung zu stellen, die sich bei einem Einsatz in Hydroformylierungskatalysatoren durch eine besonders hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen und/oder bei der Aufarbeitung auszeichnen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass die erste Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, das die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und deren anschließende katalytische Hydrierung umfasst, wobei als Hydroformylierungskatalysator ein Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einer Pyrrol-Phosphor-Verbindung als Liganden eingesetzt wird.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol gefunden, bei dem man

- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert, wobei der Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I



umfasst, worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)⁺X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

7

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

5 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

10 mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 nicht für Wasserstoff steht, und dass R^5 und R^6 nicht mit einander verknüpft sind,

15 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei einer der Reste R^5 oder R^6 auch für eine zweiwertige verbrückende Gruppe Y stehen kann, die zwei gleiche oder verschiedene Liganden oder Formel I kovalent miteinander verbindet, und

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

20 b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,

25 c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,

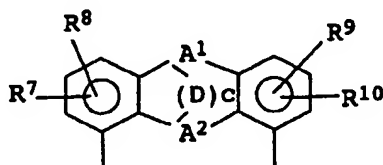
30 d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

35 Die Erfinder haben weiterhin gefunden, dass Pyrrolphosphorverbindungen, bei denen eine oder mehrere unsubstituierte Pyrrolgruppen über ihr Stickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind, leicht zur Zersetzung bzw. zur Ausbildung von unerwünschten Umsetzungsprodukten neigen. So wird eine merkliche Zersetzung bereits von
40 sichtbarem Licht und/oder Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur induziert und kann durch den Einsatz eines Schutzgases nicht verhindert werden. Speziell in Gegenwart von Aldehyden kommt es zu einer merklichen Bildung von polymeren Verunreinigungen. Beim Einsatz von Pyrrolphosphorverbindungen mit unsubstituierten Pyrrolgruppen als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren kommt es somit zu einem Verlust an Katalysator und Wert-
45 produkt, der sich insbesondere bei mehrstufigen Verfahren, die

einen solchen Hydroformylierungsschritt umfassen, negativ auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass beim Einsatz von Phosphorverbindungen, bei denen eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft ist, die Bildung unerwünschter Produkte im Wesentlichen unterbleibt.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung steht die verbrückende Gruppe Y nicht für eine Gruppe der Formel



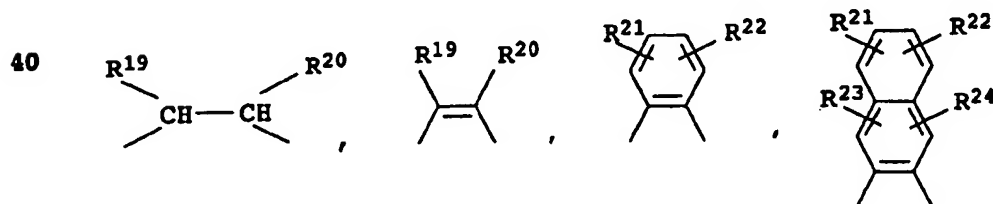
worin

R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, $\text{SiR}^{15}\text{R}^{16}$, NR^{15} oder $\text{CR}^{17}\text{R}^{18}$ stehen, wobei

R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^{17} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{17} oder die Gruppe R^{18} gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^{18} eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

5

R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶+X⁻, Acyl oder Nitro stehen, wobei X⁻ für ein Anionäquivalent steht, und

10

c 0 oder 1 ist.

Derartige Verbindungen sind Gegenstand der internationalen Anmeldung PCT/EP02/03543.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Nonyl, Decyl.

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch substituierte Alkylgruppen. Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², (NE¹E²E³)⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat auf.

Der Ausdruck Cycloalkyl umfasst unsubstituierte und substituierte Cycloalkylgruppen. Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

10

Der Ausdruck Heterocycloalkyl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^a, COO-M⁺ und NE¹E², bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielfür solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuran-yl, Tetrahydropyran-yl, Dioxan-yl genannt.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyly, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

20

Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf.

25

Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

30 Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen auf.

35 Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

Die Reste NE¹E² und NE⁴E⁵ stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-tert.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

45

11

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder
5 eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

M⁺ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil
10 eines mehrwertigen Kations. Vorzugsweise steht M⁺ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li⁺, Na⁺ oder K⁺ oder für ein Erdalkalimetallkation, für NH₄⁺ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quarternierung von Aminen erhältlich
15 ist. Bevorzugt handelt es sich um Alkalimetallkationen, insbesondere um Natrium- oder Kaliumionen.

X⁻ steht für ein Anionäquivalent, d. h. für ein einwertiges Anion oder den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteil eines
20 mehrwertigen Anions. Vorzugsweise steht X⁻ für ein Carbonat, Carboxylat oder Halogenid, besonders bevorzugt für Cl⁻ und Br⁻.

Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

25

Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (an-kondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unter-
30 scheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-konden-
35 sierte Ringsysteme.

a) Hydroformylierung

Als Einsatzmaterial für die Hydroformylierung eignet sich sowohl
40 im Wesentlichen reines 1-Buten als auch Gemische von 1-Buten mit 2-Buten und technisch erhältliche C₄-Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2 Buten enthalten. Vorzugsweise eignen sich C₄-Schnitte, die in großen Mengen aus FCC-Anlagen und aus Steam-crackern zur Verfügung stehen. Diese bestehen im Wesentlichen aus
45 einem Gemisch von 1,3-Butadien, der isomeren Butene und Butan.

12

Als Einsatzmaterial geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten z. B. 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Mol-% Butene und 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion 40 bis 60 Mol-% 1-Buten, 20 bis 30 Mol-% 2-Buten und weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 3 Mol-% Isobuten (bezogen auf die Butenfraktion). Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um ein Isobuten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einen Steamcracker handelt.

10

Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphorpyrrolverbindungen als Liganden weisen vorteilhafterweise eine hohe n-Selektivität, auch beim Einsatz von 2-Buten und 2-butenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen als Einsatzmaterial auf. Somit können in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche Einsatzstoffe wirtschaftlich eingesetzt werden, da der angestrebte n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten resultiert.

Bevorzugt wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt, worin einer oder zwei der Reste R¹, R², R³ und R⁴ für einen der zuvor genannten, von Wasserstoff verschiedenen Substituenten stehen und die übrigen für Wasserstoff stehen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, die in 2-Position, 2,5-Position oder 3,4-Position einen von Wasserstoff verschiedenen Substituenten tragen.

Vorzugsweise sind die von Wasserstoff verschiedenen Substituenten R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt unter C₁- bis C₈-, vorzugsweise C₁- bis C₄-Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, Alkoxy-carbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Isopropoxy-carbonyl und tert.-Butyloxy-carbonyl sowie Trifluormethyl.

Bevorzugt wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt, worin die Reste R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen. Wenn R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ für ein ankondensiertes, also anelliertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert und weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, COOR^a, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nichtanellierten Ring und/oder im anellierten Ring je 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder

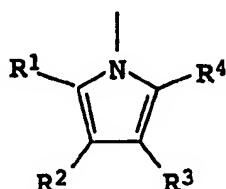
13

2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Wenn R^1 und R^2 für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so stehen R^3 und R^4 vorzugsweise für Wasserstoff oder steht R^4 für Wasserstoff und R^3 für einen Substituenten, der ausgewählt ist unter C_1 - bis C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, speziell Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl.

Ist der Einsatz der Verbindungen der Formel I in einem wässrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der
 10 Reste R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Gruppe VIII Metall wasserlösliche Komplexe resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^a$, $COO-M^+$, SO_3R^a , SO_3-M^+ , NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^a , SR^a ,
 15 $(CHR^bCH_2O)_xR^a$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^a$, worin R^a , E^1 , E^2 , E^3 , R^b , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

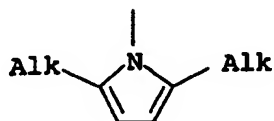
Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, der wenigstens einen Liganden der
 20 Formel I umfasst, in dem die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe der Formel

25

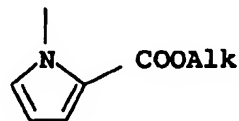


30 ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k

35

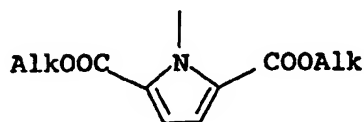


(I.a)

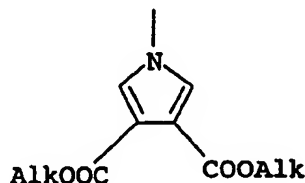


(I.b)

40



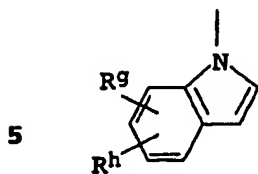
(I.c)



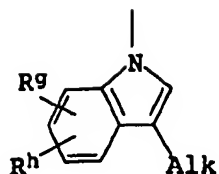
(I.d)

45

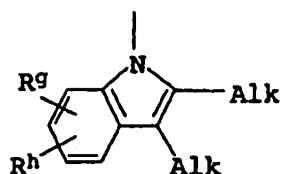
14



(I.e)

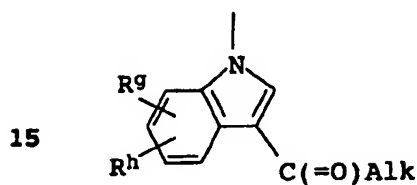


(I.f)

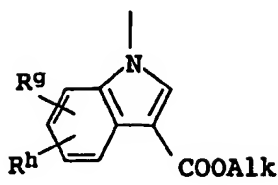


(I.g)

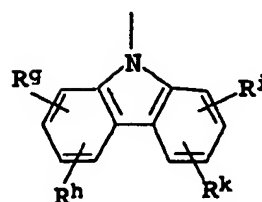
10



(I.h)



(I.i)



(I.k)

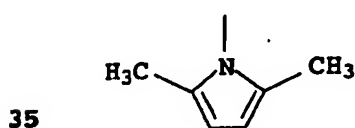
20

worin

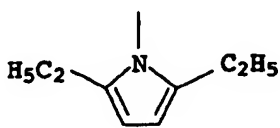
Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

25 R^g, R^h, Rⁱ und R^k unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Carboxyl stehen.

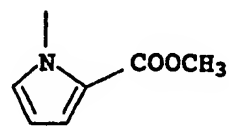
Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte
30 Pyrrolgruppen aufgelistet:



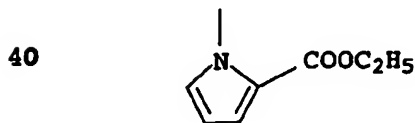
(I.a1)



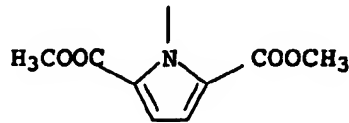
(I.a2)



(I.b1)



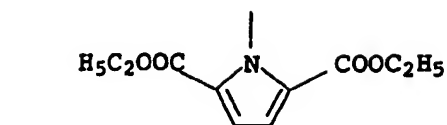
(I.b2)



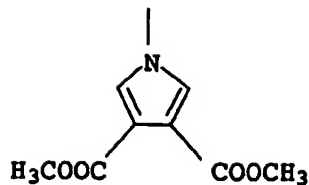
(I.c1)

45

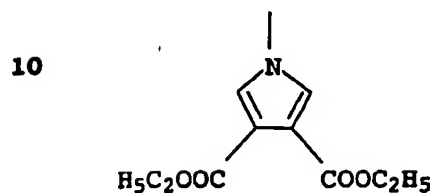
15



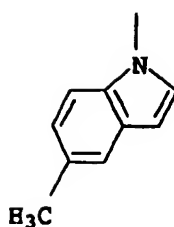
(I.c2)



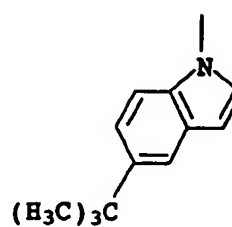
(I.d1)



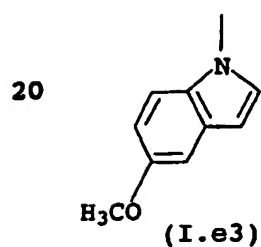
(I.d2)



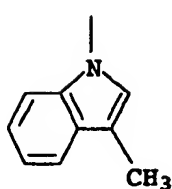
(I.e1)



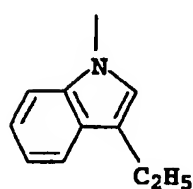
(I.e2)



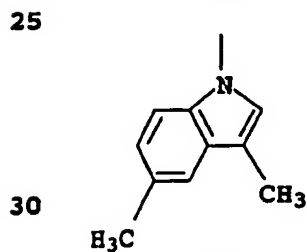
(I.e3)



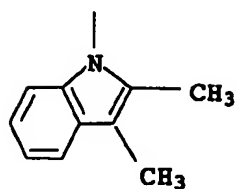
(I.f1)



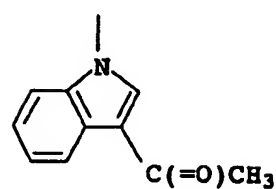
(I.f2)



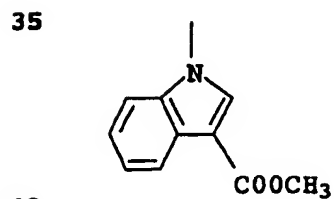
(I.f3)



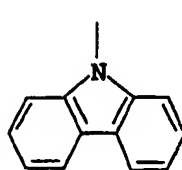
(I.g1)



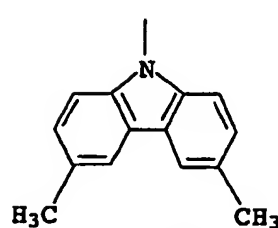
(I.h1)



(I.i1)



(I.k1)



(I.k2)

Besonders vorteilhaft ist die 3-Methylindolylgruppe (Skatolyl-
 45 gruppe) der Formel I.f1. Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Liganden, die eine oder mehrere 3-Methylindolylgruppe(n) an das Phosphoratom gebunden aufweisen, zeichnen sich durch eine

besonders hohe Stabilität und somit besonders lange Katalysatorstandzeiten aus.

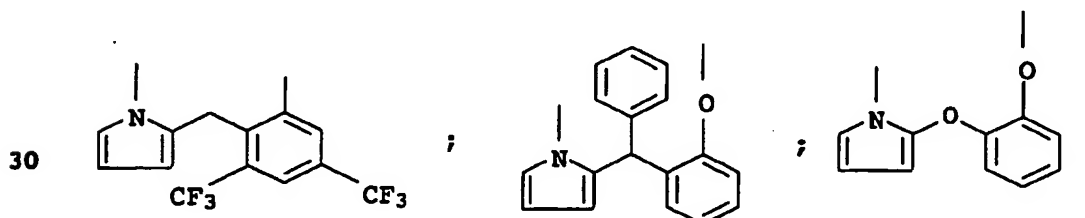
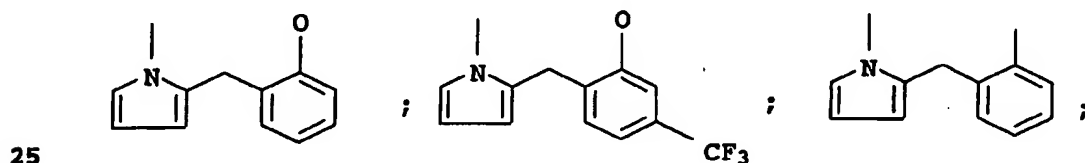
In einer geeigneten Ausführungsform kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 oder kann der Substituent R^2 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 für eine zweibindige Gruppe -I-W- stehen, worin

I für eine chemische Bindung oder für O, S, $SiR^{\alpha}R^{\beta}$, NR^{γ} oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkylen, bevorzugt $CR^{\delta}R^{\epsilon}$ steht, worin R^{α} , R^{β} , R^{γ} , R^{δ} und R^{ϵ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht.

Beispielsweise kann die Pyrrolgruppe gemeinsam mit der Gruppe -I-W- für

20

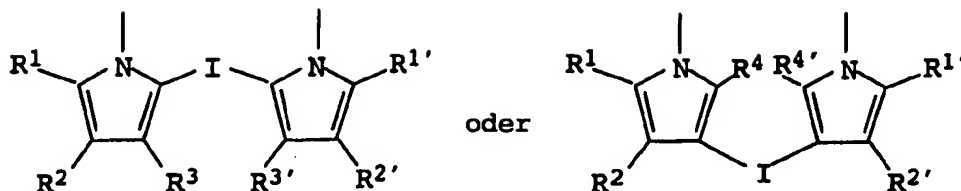


40 stehen.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt, die wenigstens einen Liganden der Formel I umfassen, worin die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe gemeinsam mit R^5 eine Gruppe der Formel

17

5



bildet, worin

10 I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^αR^β, NR^γ oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, bevorzugt CR^δR^ε, steht, worin R^α, R^β, R^γ, R^δ und R^ε unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

15

R¹, R^{1'}, R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴ und R^{4'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)⁺X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

20

worin

25

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

30

R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

35

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

40

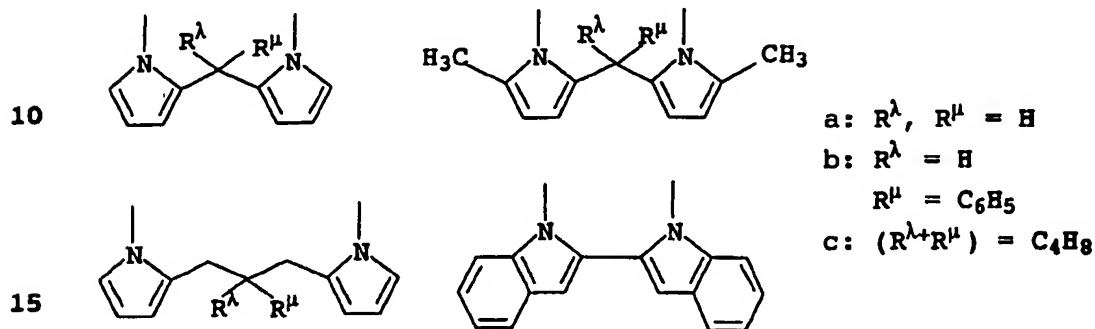
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹ und R² und/oder R^{1'} und R^{2'} zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

45

18

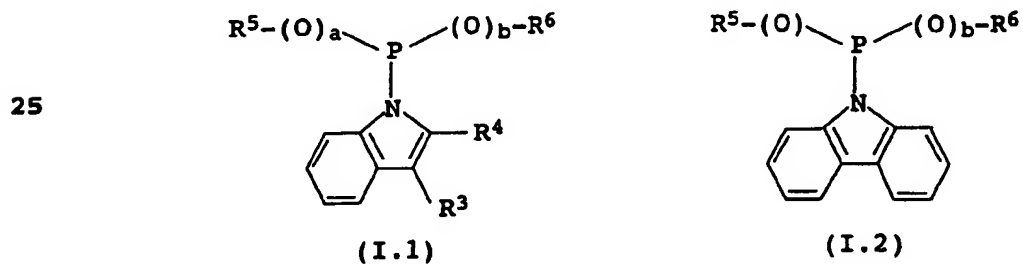
Vorzugsweise steht I für eine chemische Bindung oder eine C₁-C₄-Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine Methylengruppe.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte 5 "Bispyrrolylgruppen" aufgelistet:

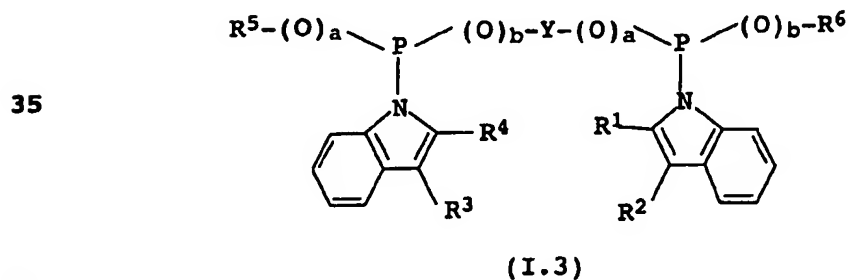


Vorzugsweise ist die Verbindung der allgemeinen Formel I ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.1 bis I.4

20

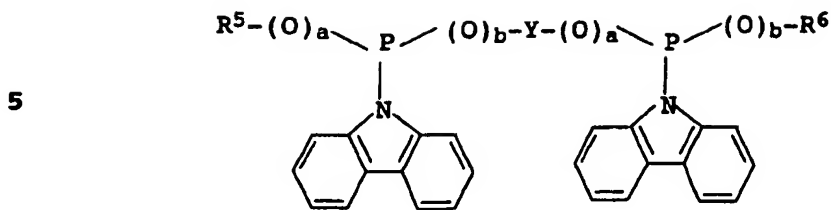


30



40

45



(I.4)

10

worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y , a und b die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen und

15

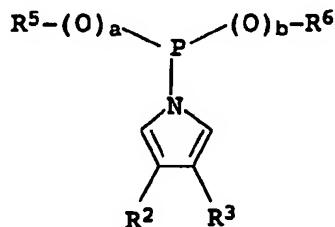
R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

Vorzugsweise stehen in den Formeln I.1 und I.3 die Reste R^1 bis R^4 (falls vorhanden) alle für Wasserstoff. Des Weiteren vorzugsweise stehen R^1 und R^4 für Wasserstoff und sind R^2 und R^3 ausgewählt unter C_1 - bis C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Des Weiteren vorzugsweise sind R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl.

20

Vorzugsweise ist die Verbindung der allgemeinen Formel I ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.5 oder I.6

30



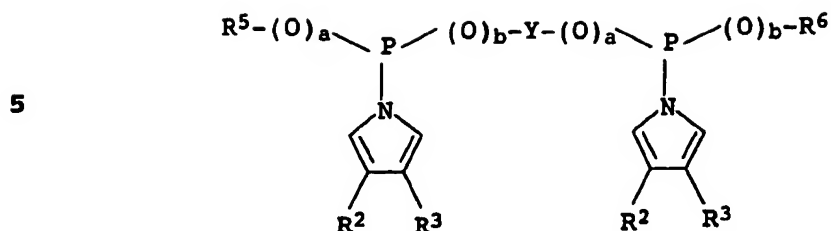
(I.5)

35

40

45

20



(I.6)

10

worin

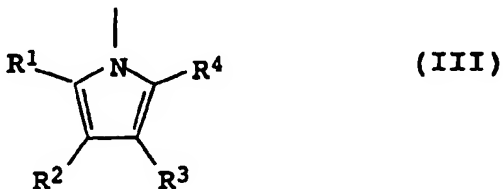
15 R^2 und R^3 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei
wenigstens einer der Reste R^2 oder R^3 nicht für Wasserstoff
steht,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl,
Aryl oder Hetaryl stehen.

20

Vorzugsweise sind in den Formeln I.5 und I.6 die Reste R^2 und R^3
ausgewählt unter C_1 - C_8 -Alkyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie
Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl, sowie $COOR^a$, worin R^a
für C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl,
25 steht.

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei
den Liganden der Formel I um einzähnige Liganden. Dann sind die
Reste R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt unter Cycloal-
30 kyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl, vorzugsweise unter Aryl
und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^5 und R^6 für gegebenenfalls substi-
tuierte Phenylreste. Des Weiteren bevorzugt steht R^5 für einen ge-
gebenenfalls substituierten Phenylrest und R^6 für einen gegebenen-
falls substituierten Hetarylrest. Vorzugsweise sind die Hetaryl-
35 reste ausgewählt unter Resten der allgemeinen Formel III



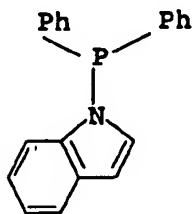
worin

45 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 wie zuvor beschrieben definiert sind, wobei we-
nigstens einer der Reste nicht für Wasserstoff steht.

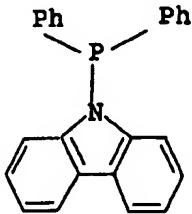
21

Lediglich zur Veranschaulichung der erfindungsgemäß eingesetzten einzähnigen Liganden werden im Folgenden einige vorteilhafte Verbindungen aufgelistet:

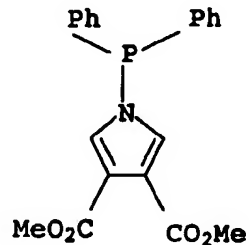
5



I



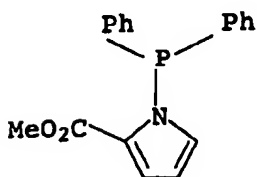
II



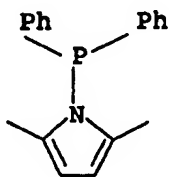
III

10

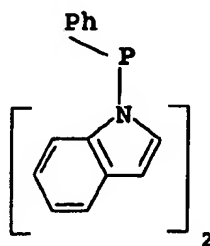
15



IV



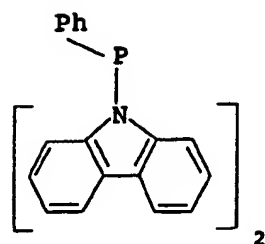
V



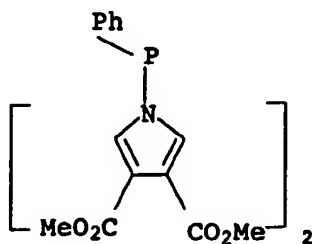
VI

20

25



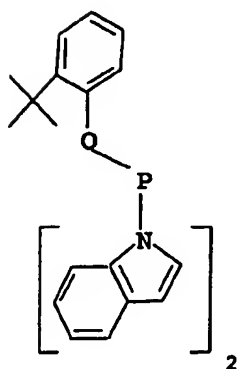
VII



VIII

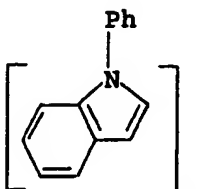
30

35



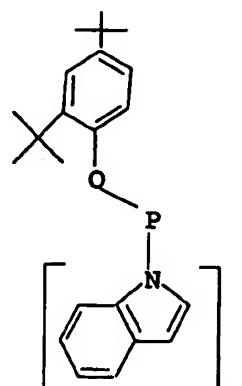
IX

40



X

45

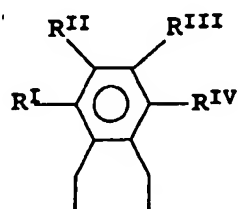


XI

Ph = Phenyl
Me = Methyl

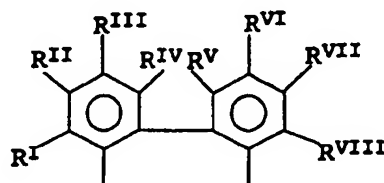
Nach einer zweiten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Liganden der allgemeinen Formel I um zweizählige Liganden. Dann steht einer der Reste R^5 oder R^6 für eine zweiwertige verbrückende Gruppe Y, die zwei gleiche oder verschiedene Liganden der Formel I kovalent miteinander verbindet. Vorzugsweise ist die verbrückende Gruppe Y ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.a bis II.t

10



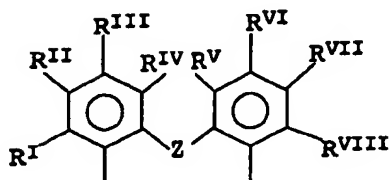
(II.a)

15



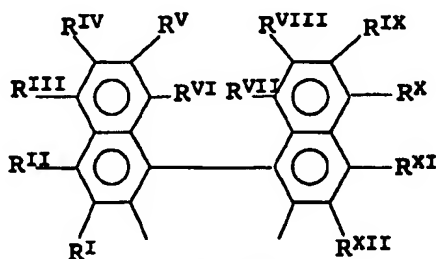
(II.b)

20



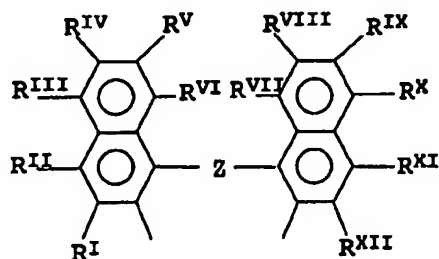
(II.c)

25



(II.d)

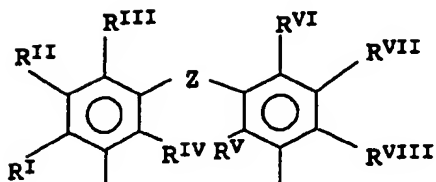
30



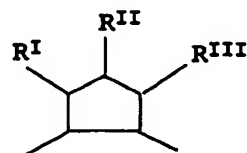
(II.e)

35

40



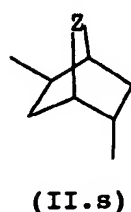
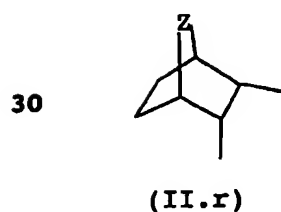
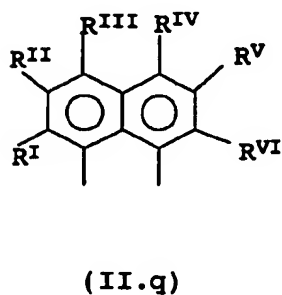
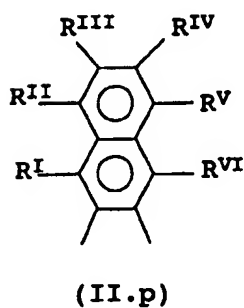
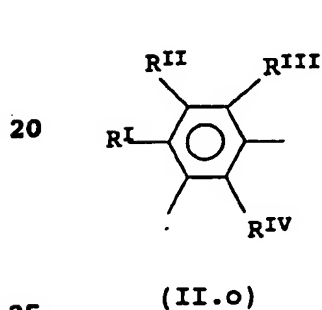
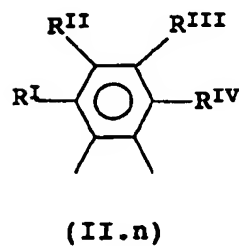
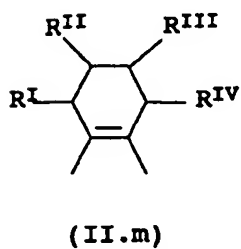
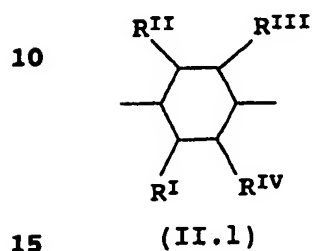
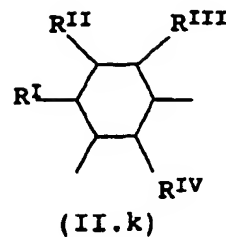
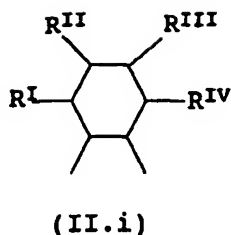
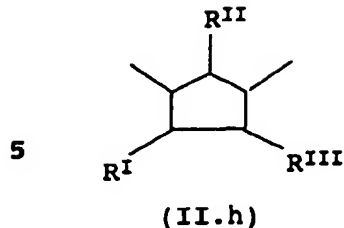
(II.f)



(II.g)

45

23



35 worin

R^I bis R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkokycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

40

Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

45

24

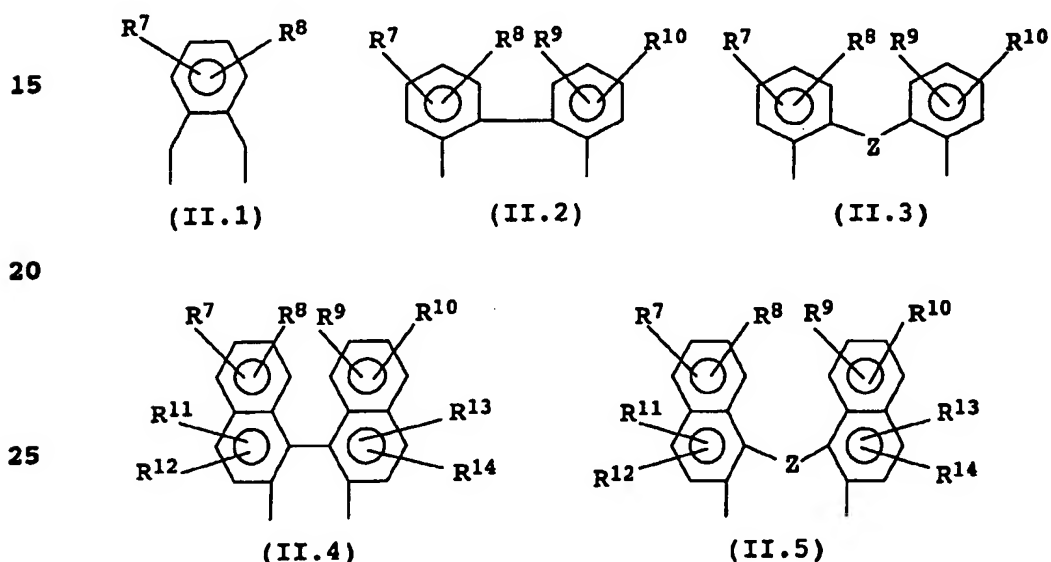
oder Z für eine C₁- bis C₄-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

- 5 oder Z für eine C₂- bis C₄-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ unterbrochen ist,

wobei in den Gruppen der Formeln II.g bis II.m einer der Reste R^I bis R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann.

10

Vorzugsweise ist die verbrückende Gruppe Y ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.5



30 worin

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E⁴ und E⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

35

Z für O, S, NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ steht, wobei R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

40

oder Z für eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

45

25

oder 2 für eine C₂- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR¹⁵ oder SiR¹⁵R¹⁶ unterbrochen ist,

Die Substituenten R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ stehen im Allgemeinen für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R⁷ und R⁹ für Wasserstoff und R⁸ und R¹⁰ für C₁- bis C₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Es versteht sich von selbst, dass die nicht mit Substituenten besetzten Positionen der Phenylringe der Brückengruppe Y ein Wasserstoffatom tragen.

Die Substituenten R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ stehen bevorzugt für Wasserstoff.

15 Wenn R⁷ und/oder R⁹ für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, COOR^f, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.a, worin R^I und R^{IV} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^I und R^{IV} ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} und R^{III} für Wasserstoff.

Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.b, worin R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^{IV} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I, R^{II}, R^{III}, R^{VI}, R^{VII} und R^{VIII} für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.b, worin R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt stehen R^I und R^{VIII} für tert.-Butyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl,

Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.b, worin R^{II} und R^{VII} für Wasserstoff stehen. Bevorzugt stehen in
5 diesen Verbindungen R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

10 Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.c, worin Z für eine C₁-C₄-Alkylengruppe, insbesondere Methylen, steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{IV} und R^V unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl,
15 Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^I, R^{II}, R^{III}, R^{VI}, R^{VII} und R^{VIII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.c, worin Z für eine C₁-C₄-Alkylengruppe, insbesondere Methylen, steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I und
20 R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.d, worin R^I und R^{XII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder
30 C₁-C₄-Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

35 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.e, worin R^I und R^{XII} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen
40 die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.f, worin Z für eine C₁-C₄-Alkylengruppe steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweist. Besonders be-
45 vorzugt steht Z für eine Methylengruppe, die zwei C₁-C₄-Alkylreste, speziell zwei Methylreste, aufweist. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig

27

voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Insbesondere sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

5

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.g, worin R^I, R^{II} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.g, 10 worin das Ringkohlenstoffatom, das den Rest R^{II} trägt, kein zusätzliches Wasserstoffatom, sondern eine Oxo-Gruppe oder ein Ketall davon trägt und R^I und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.h, 15 worin R^I, R^{II} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.h, worin das Ringkohlenstoffatom, das den Rest R^{II} trägt, kein zusätzliches Wasserstoffatom, sondern eine Oxo-Gruppe oder ein Ke- 20 tal davon trägt und R^I und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.i, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

25 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.k, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.l, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

30

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.m, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.n, 35 worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.n, worin einer der Reste R^I bis R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann wenigstens einer der Reste 40 R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.o, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

45 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.o, worin einer der Reste R^I, R^{II}, R^{III} oder R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann einer der

Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

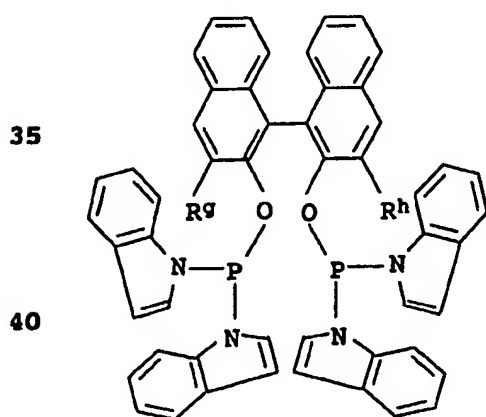
Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.p, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in den Verbindungen II.p R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.q, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{IV} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{IV} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

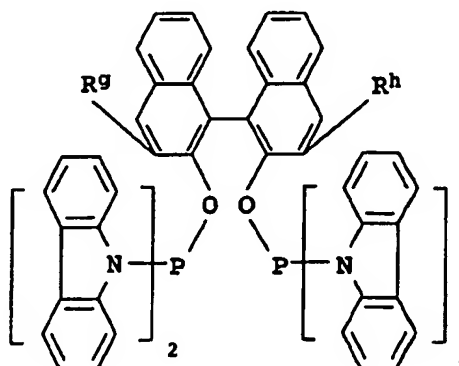
Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel II.r, II.s oder II.t, worin Z für CH_2 , C_2H_2 oder C_2H_4 steht.

Lediglich zur Veranschaulichung der erfindungsgemäß eingesetzten zweizähligen Verbindungen werden im Folgenden einige aufgelistet:

30



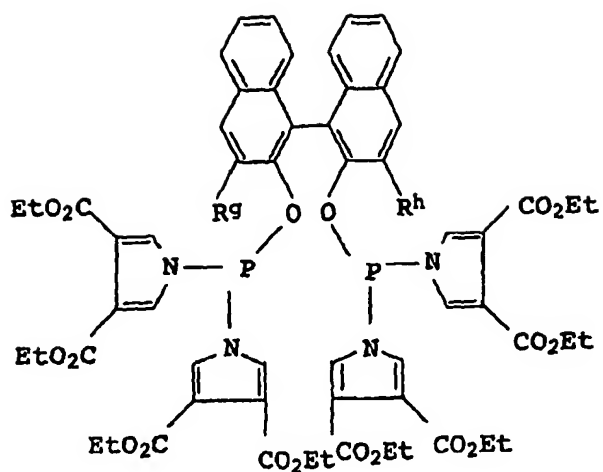
XI



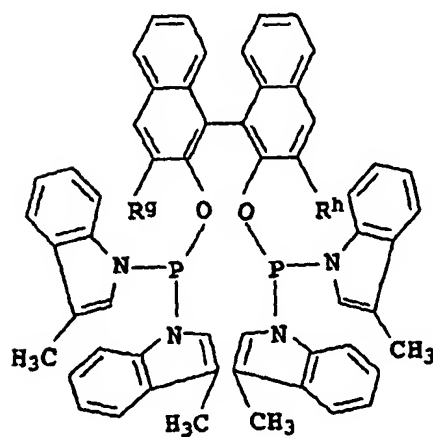
XII

45

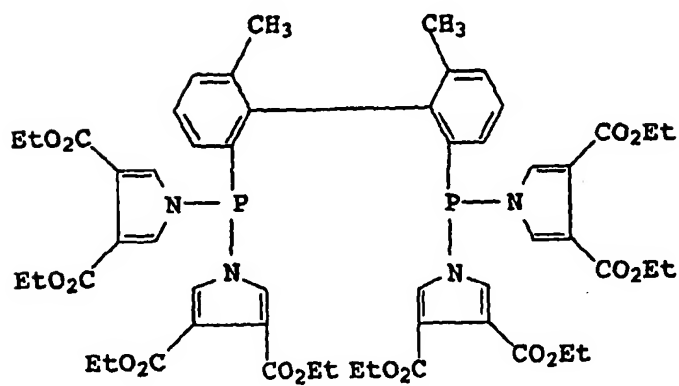
29



XIII

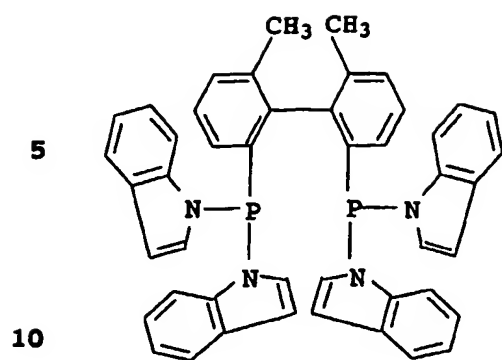


XIV

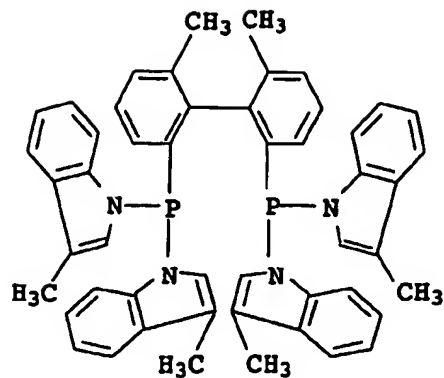


XV

30

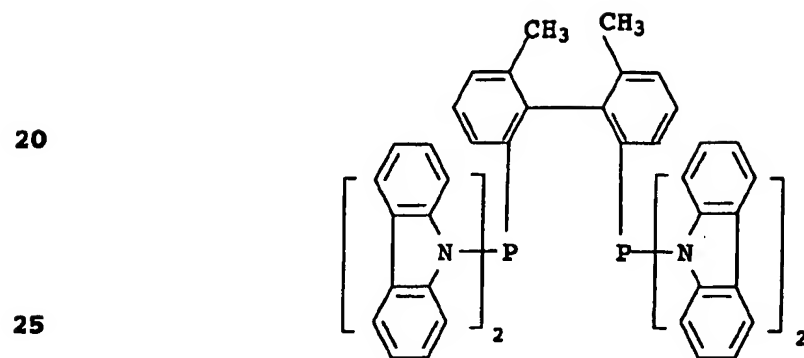


XVI



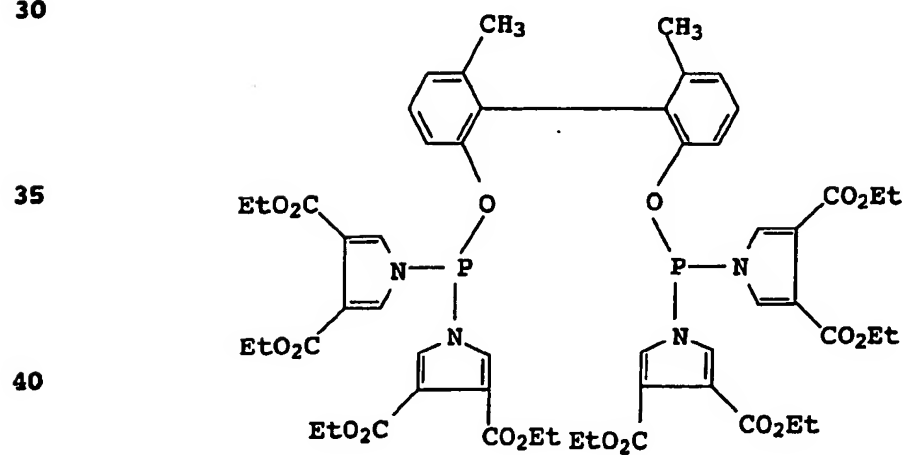
XVII

15



XVIII

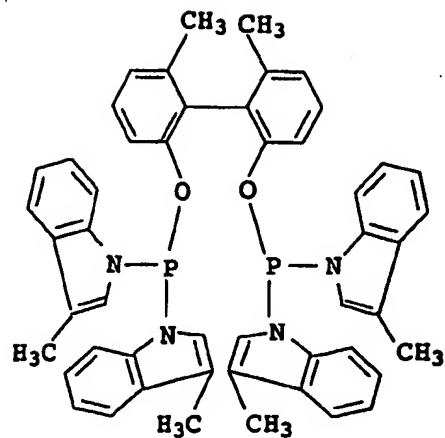
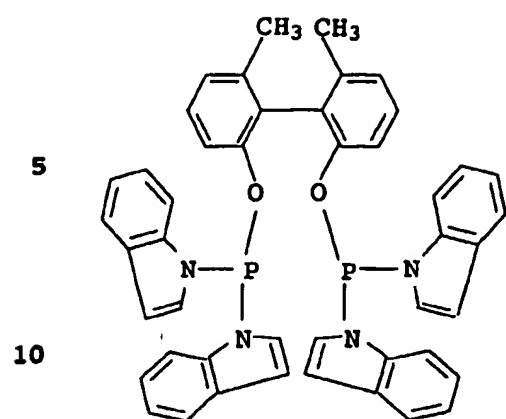
30



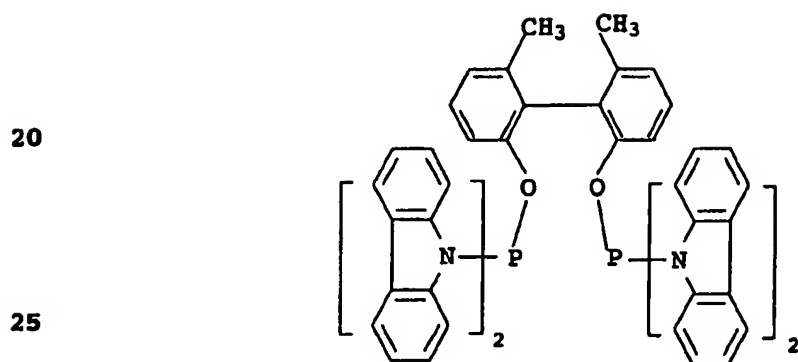
XIX

45

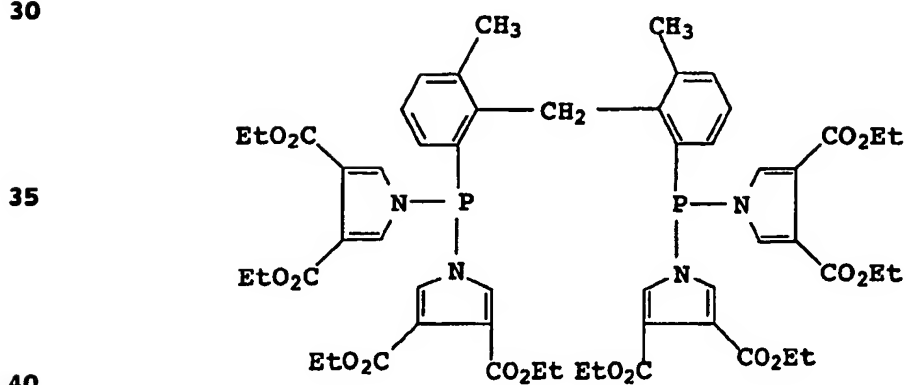
31



15

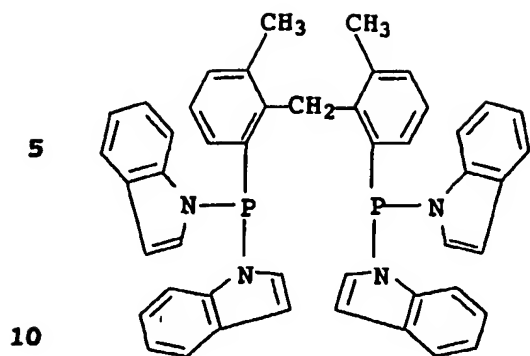


30

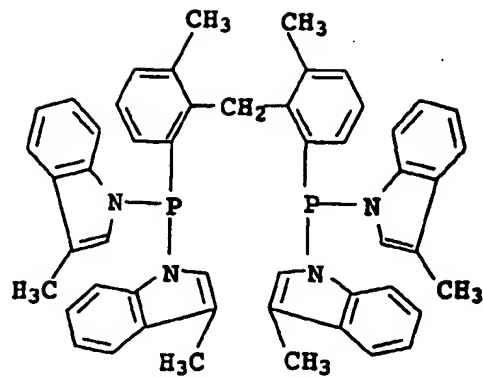


45

32



XXIV

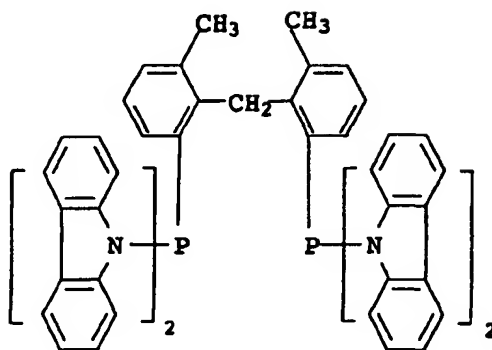


XXV

15

20

25

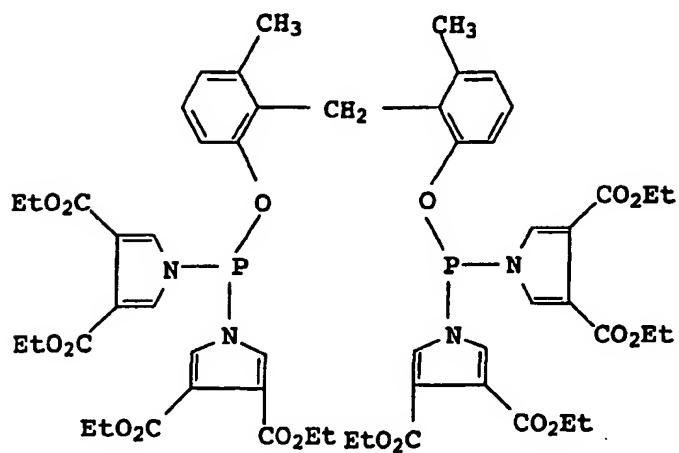


XXVI

30

35

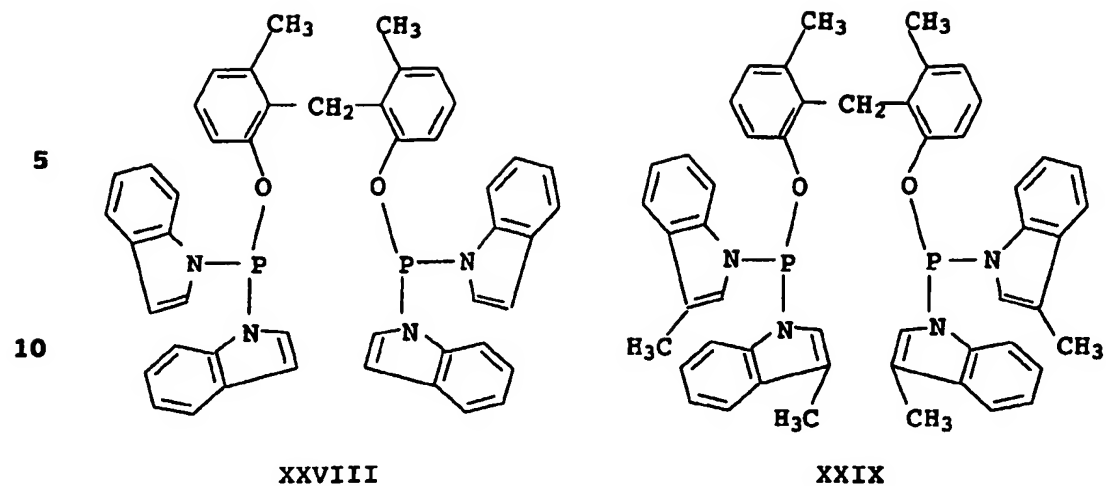
40



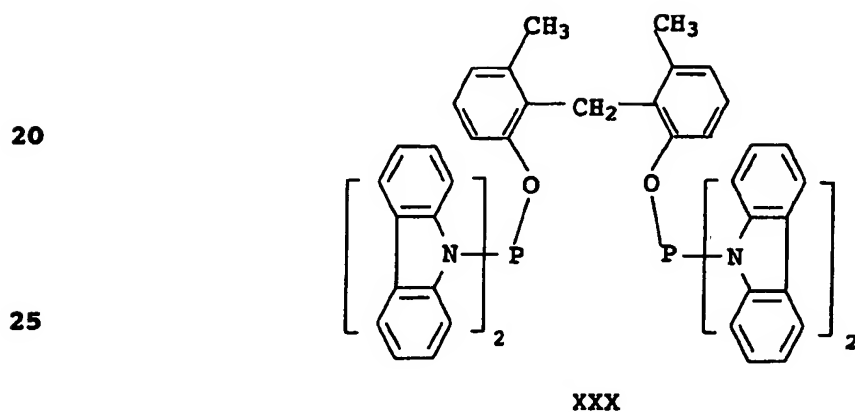
XXVII

45

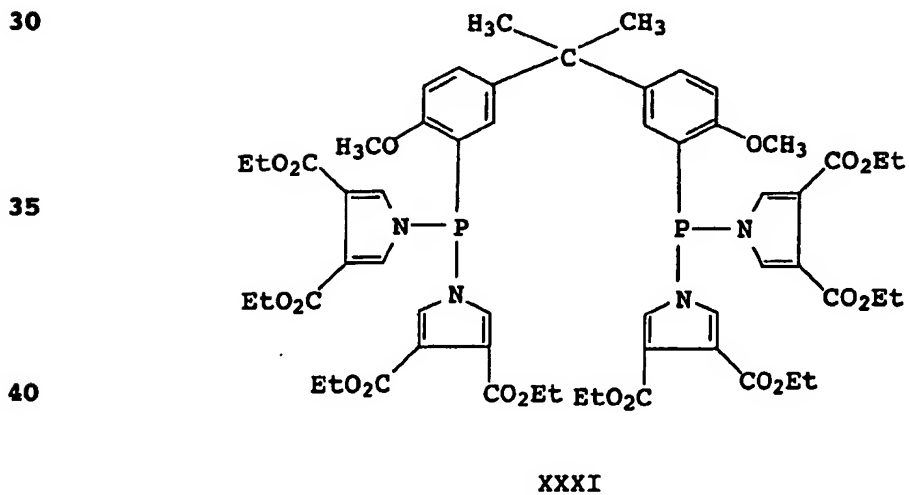
33



15

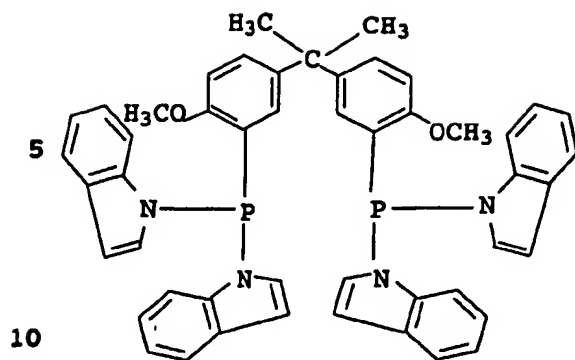


30

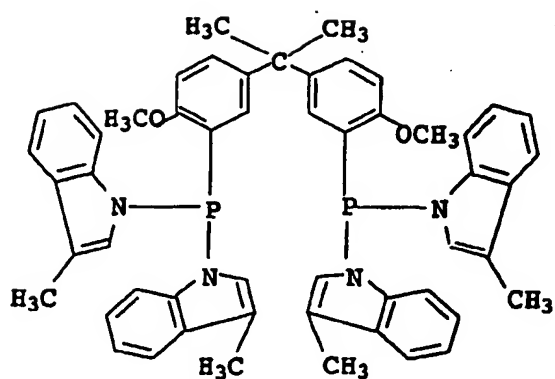


45

34



XXXII

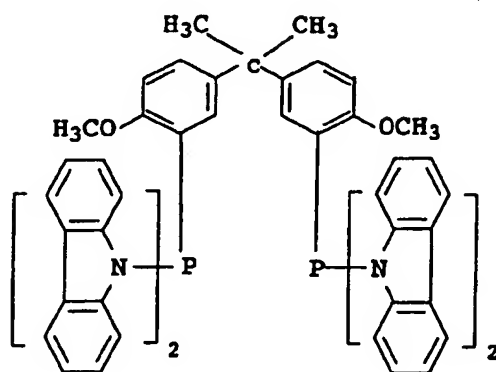


XXXIII

15

20

25

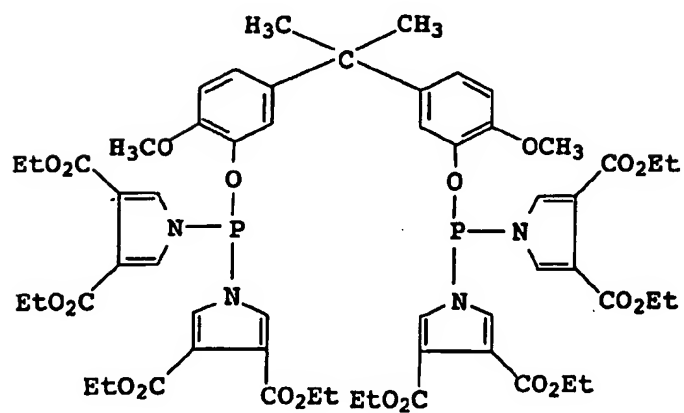


XXXIV

30

35

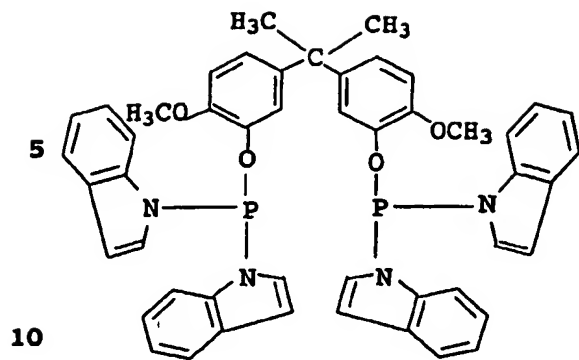
40



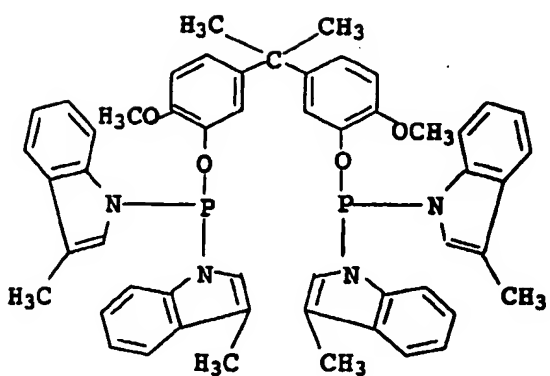
XXXV

45

35

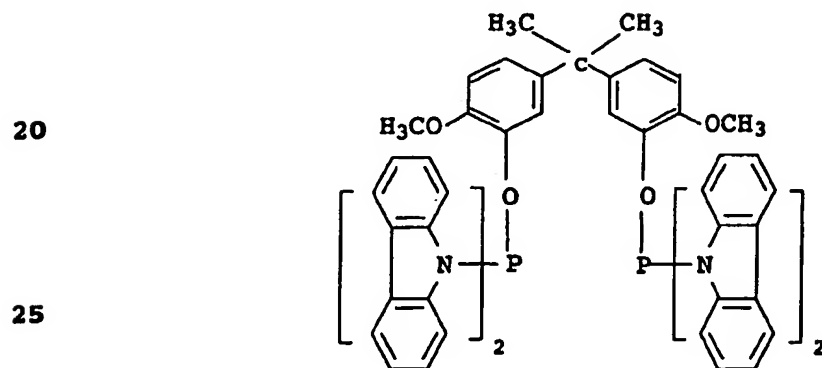


XXXVI



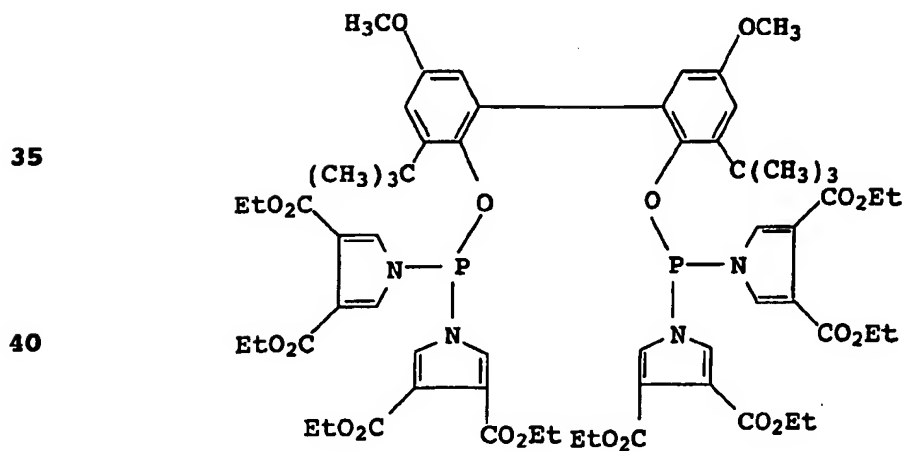
XXXVII

15



XXXVIII

30



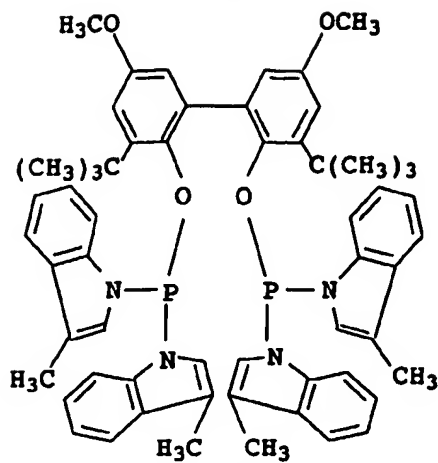
XXXIX

45

36

5

10

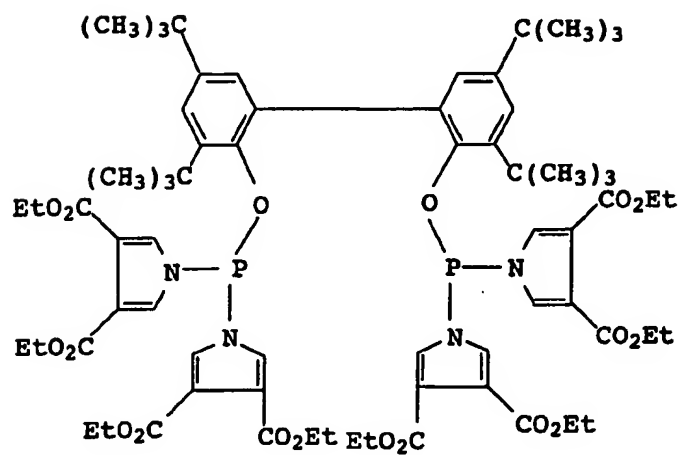


XL

15

20

25

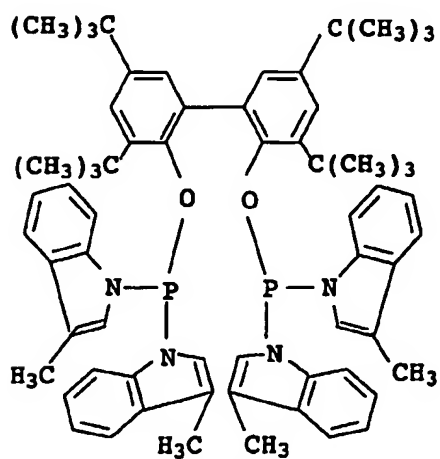


XLI

30

35

40

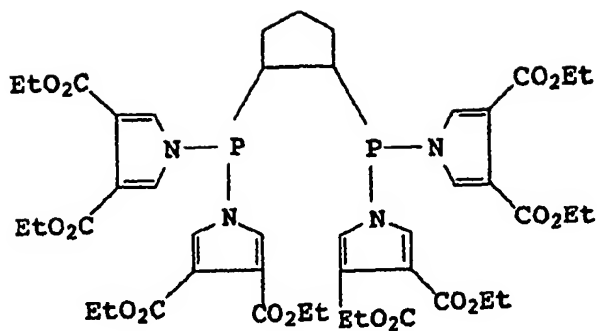


XLII

45

37

5

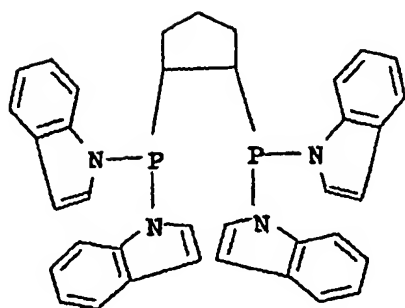


10

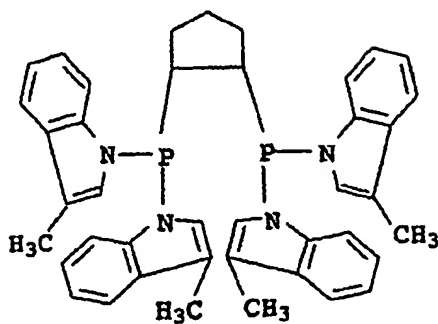
XLIII

15

20



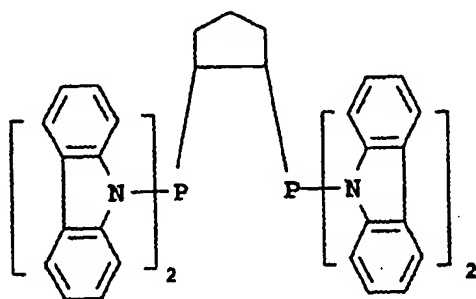
XLIV



XLV

25

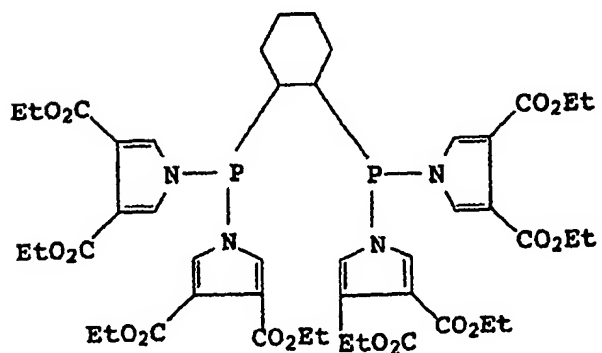
30



XLVI

35

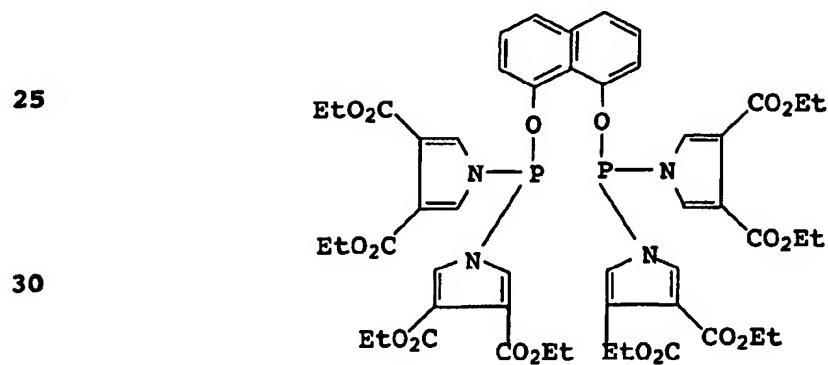
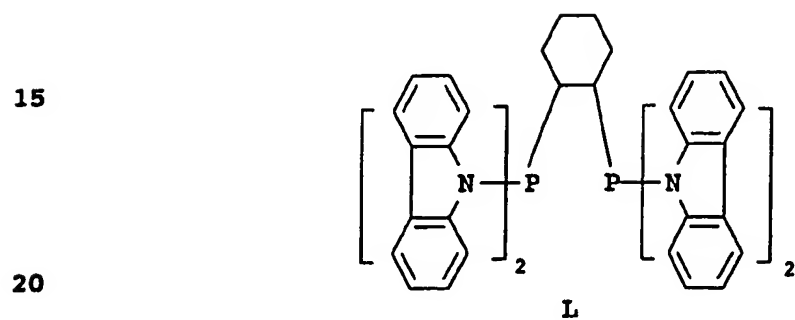
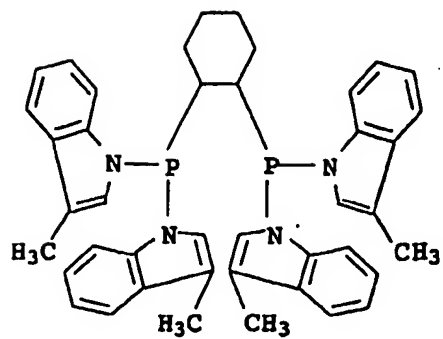
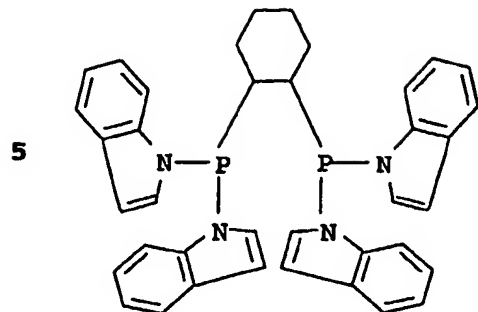
40



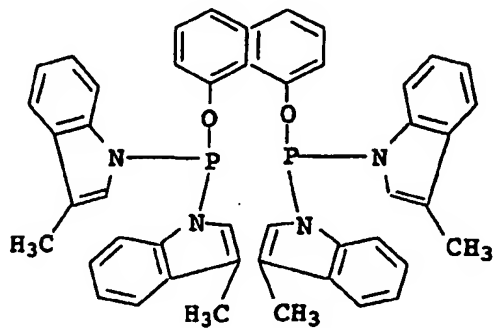
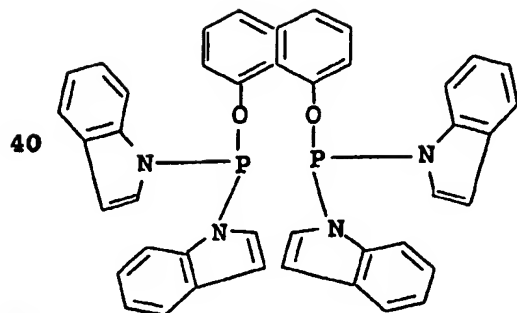
45

XLVII

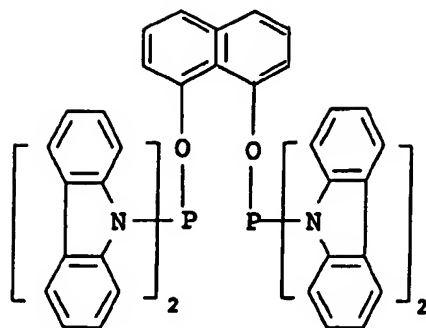
38



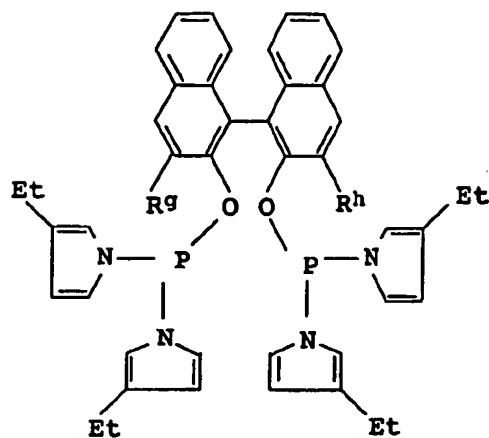
35



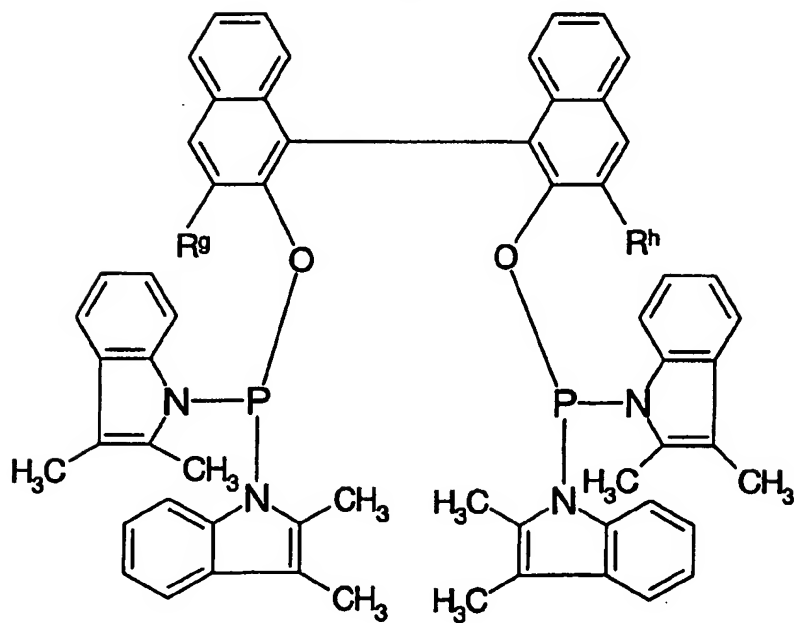
39



LIV



LV



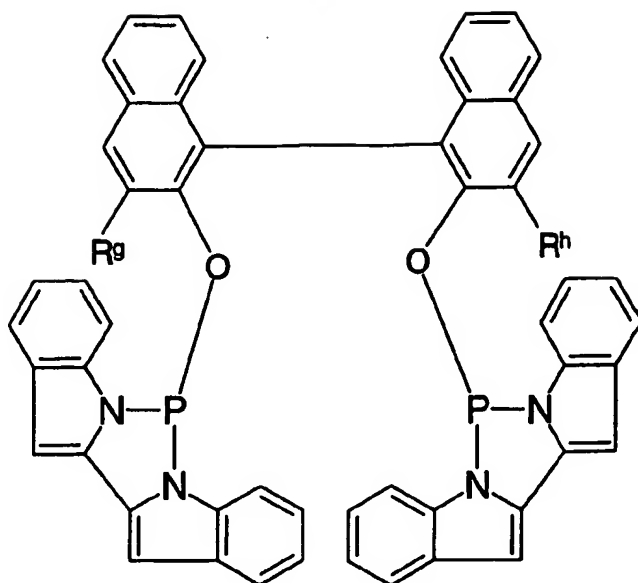
LVI

40

5

10

15

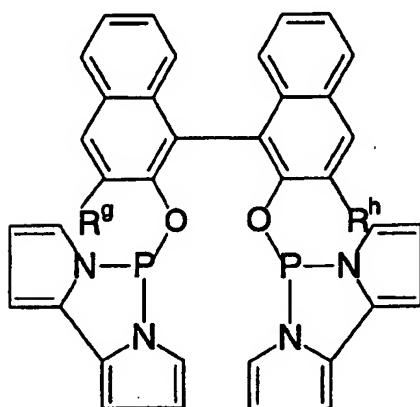


LVII

20

25

30

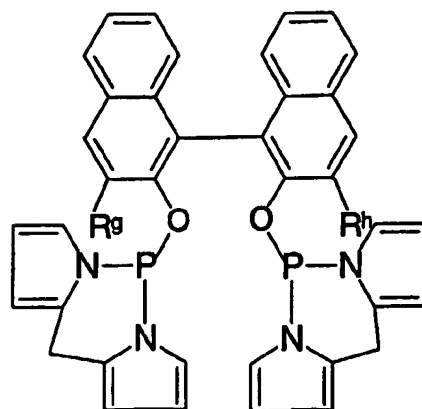


LVIII

35

40

45

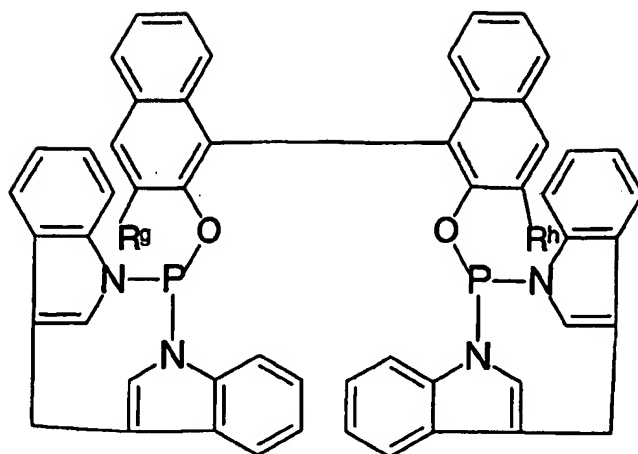


LIX

41

5

10

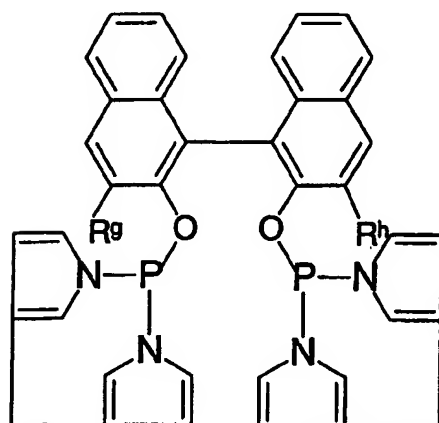


LX

15

20

25

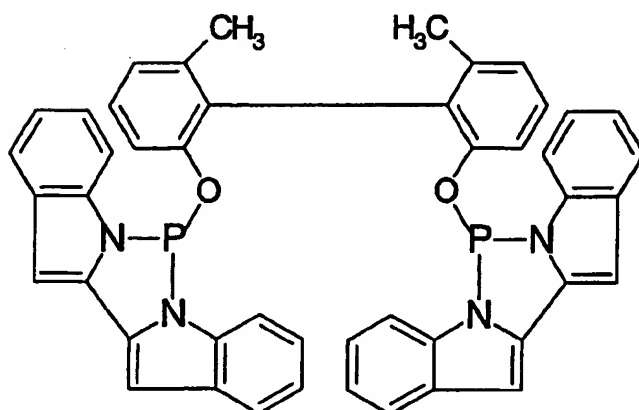


LXI

30

35

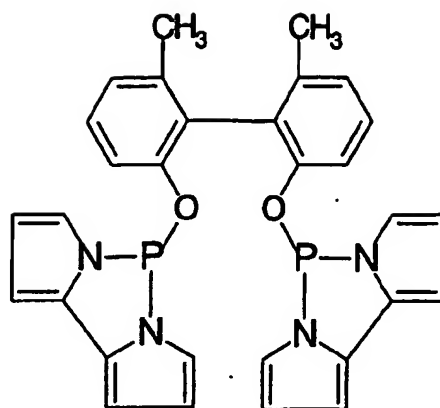
40



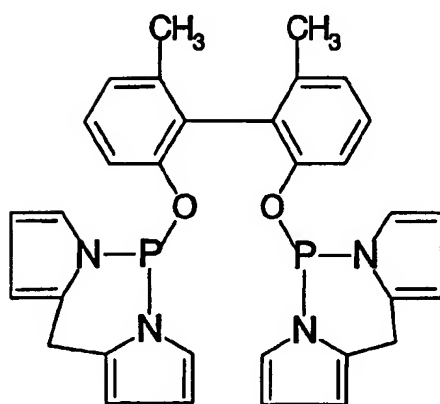
LXII

45

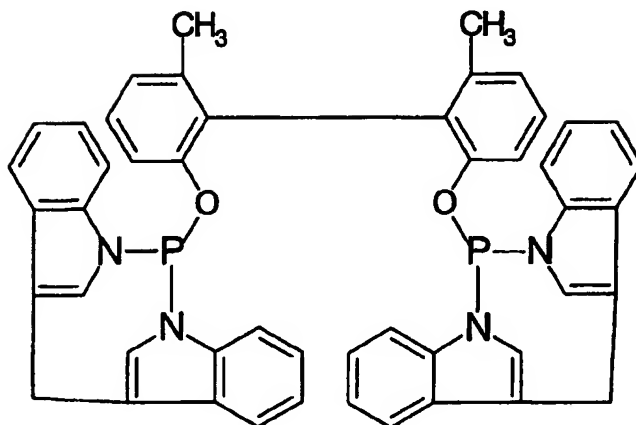
42



LXIII



LXIV

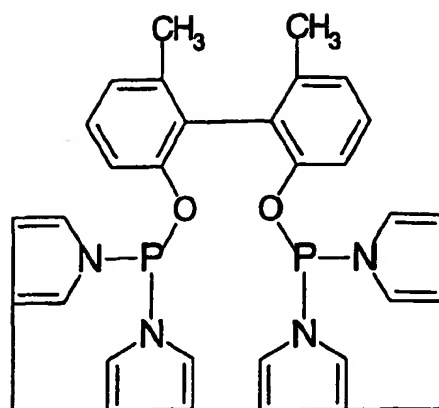


LXV

43

5

10

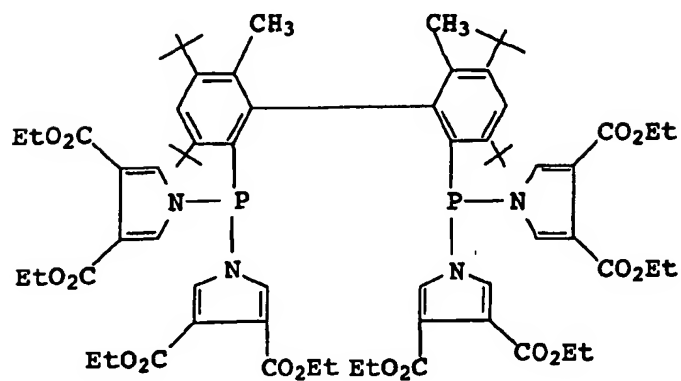


LXVI

15

20

25

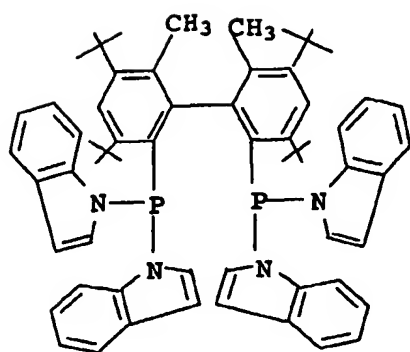


LXVII

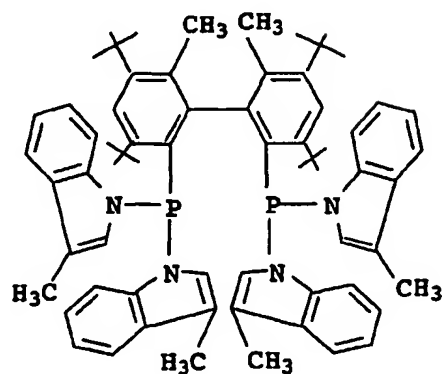
30

35

40



LXVIII



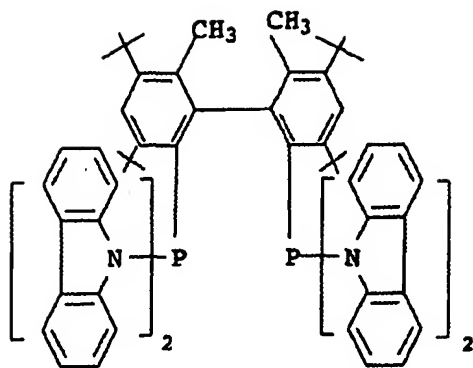
LXIX

45

44

5

10

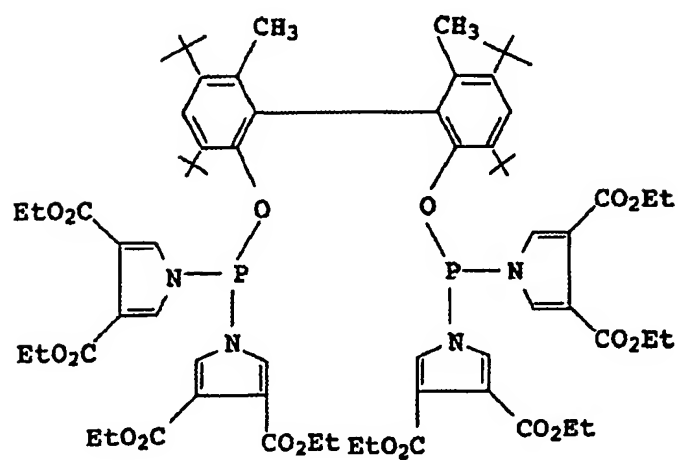


LXX

15

20

25

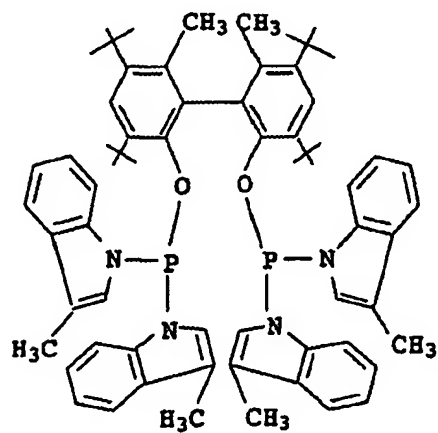


LXXI

30

35

40



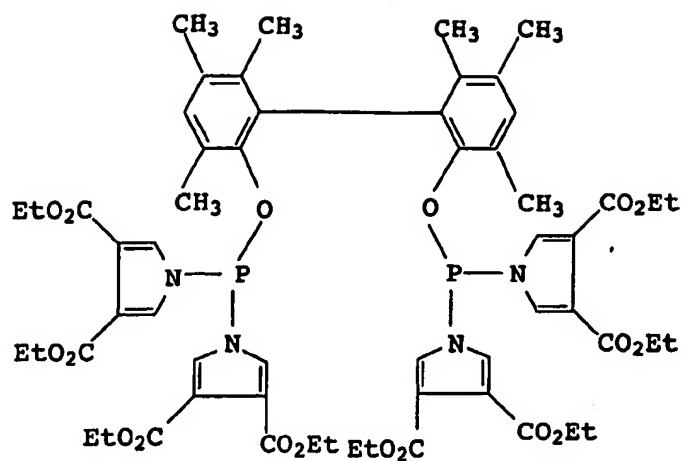
LXXII

45

45

5

10

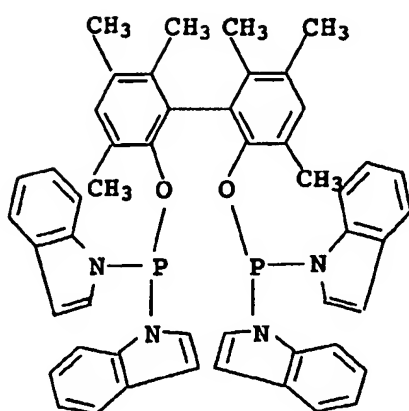


LXXIII

15

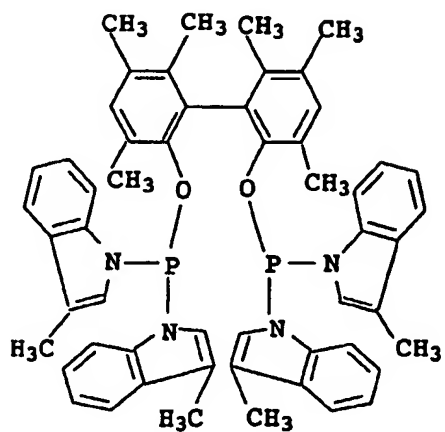
20

25



LXXIV

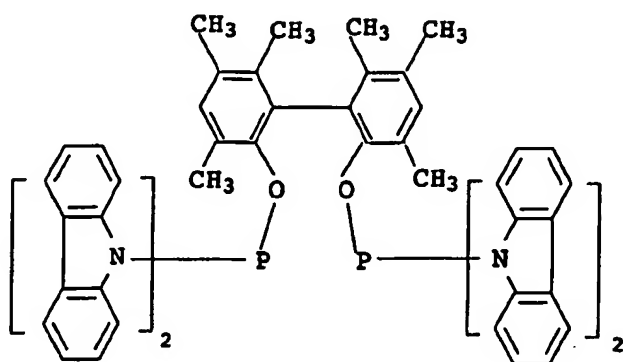
30



LXXV

35

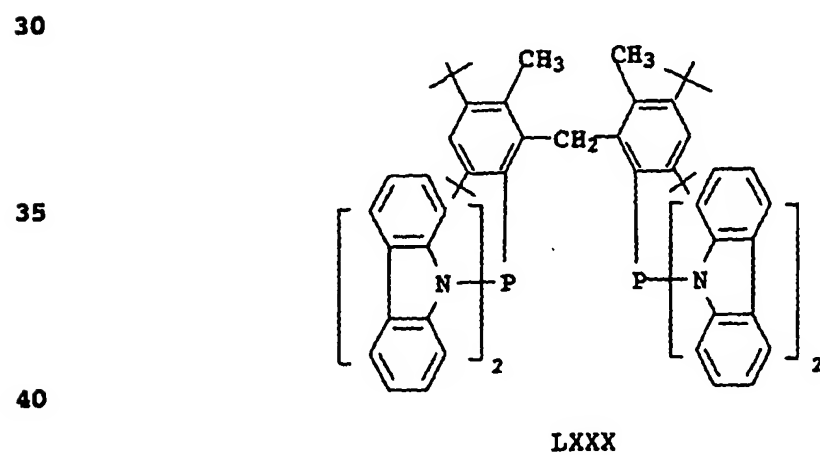
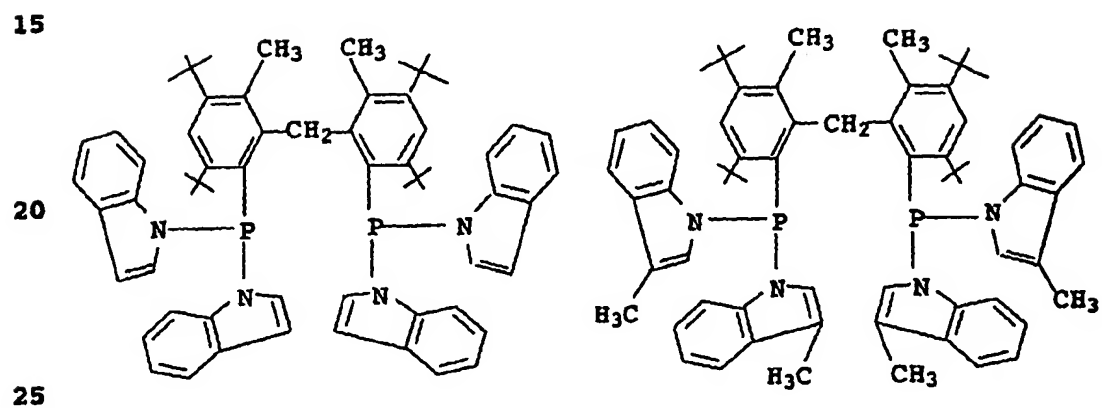
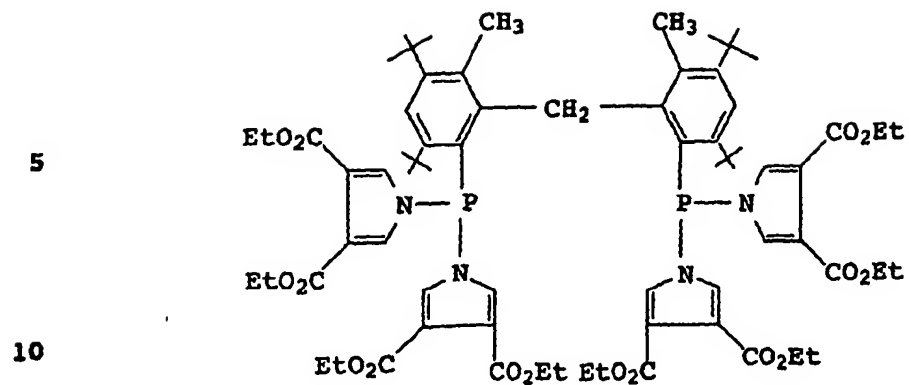
40



LXXVI

45

46

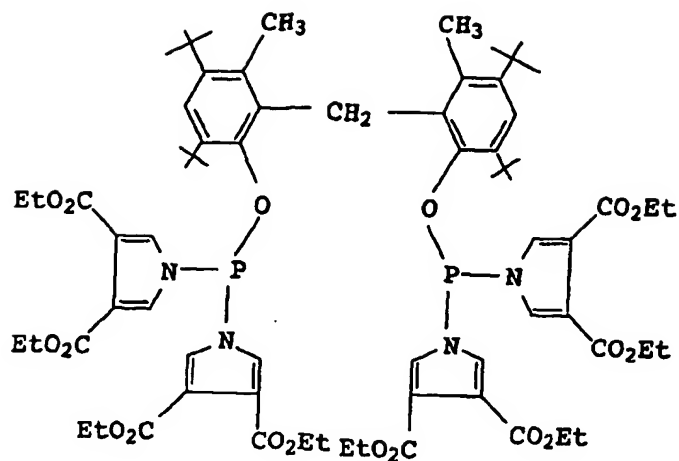


45

47

5

10



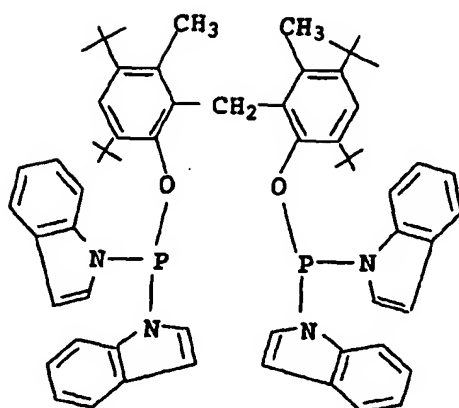
15

LXXXI

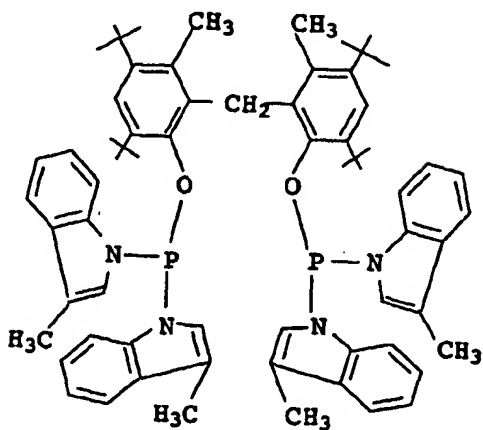
20

25

30



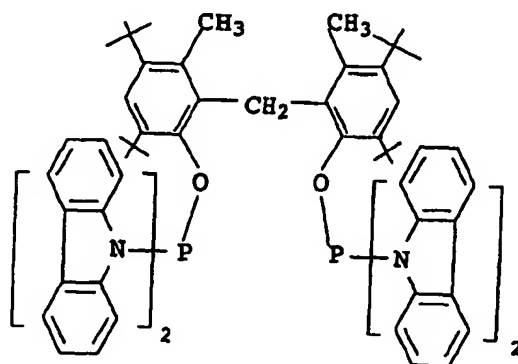
LXXXII



LXXXIII

35

40



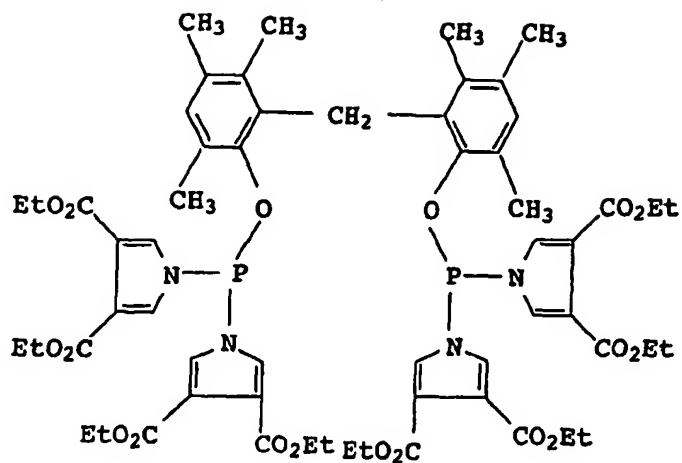
LXXXIV

45

48

5

10



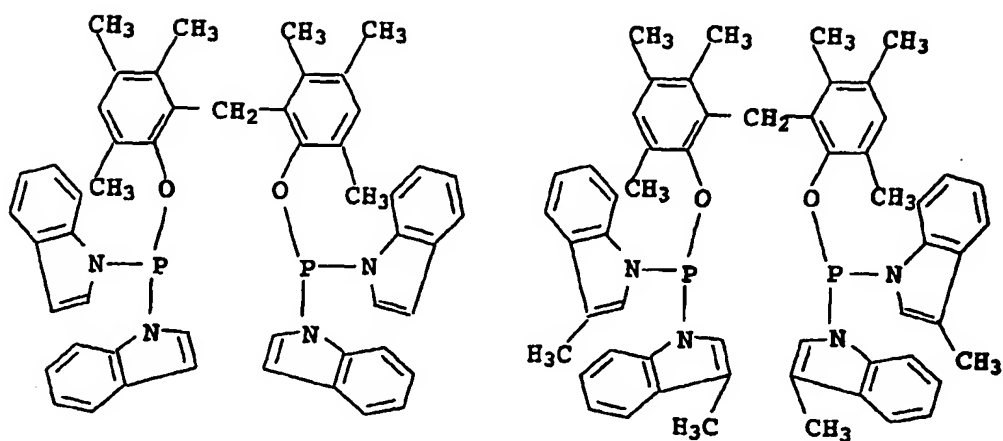
15

LXXXV

20

25

30

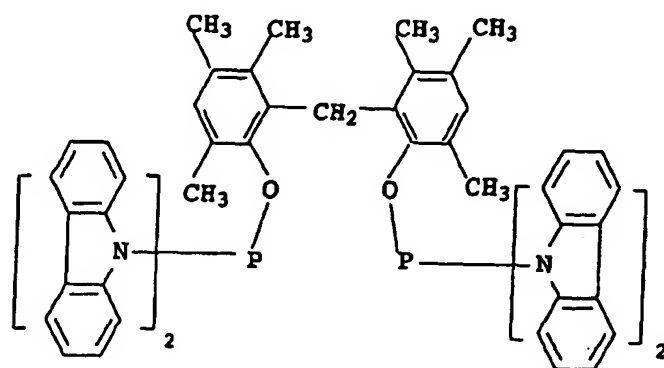


LXXXVI

LXXXVII

35

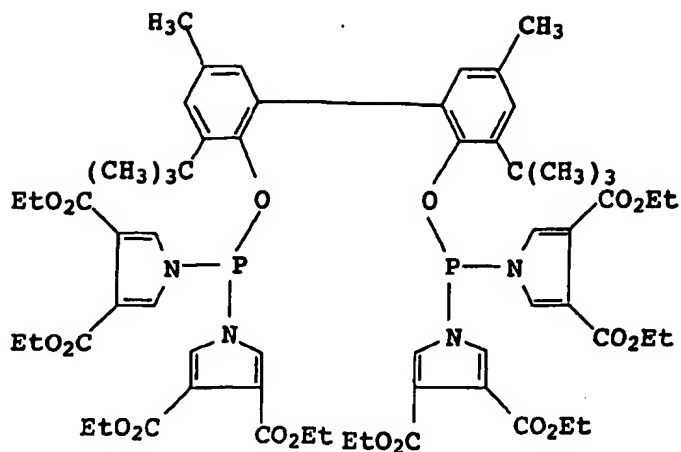
40



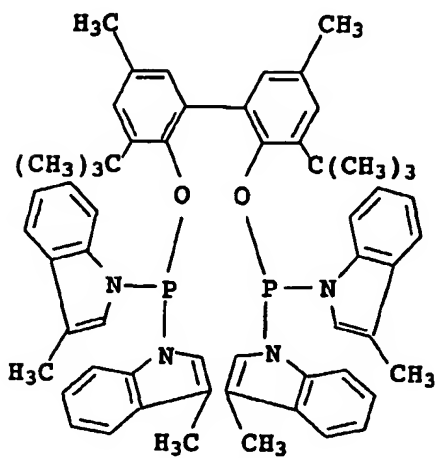
LXXXVIII

45

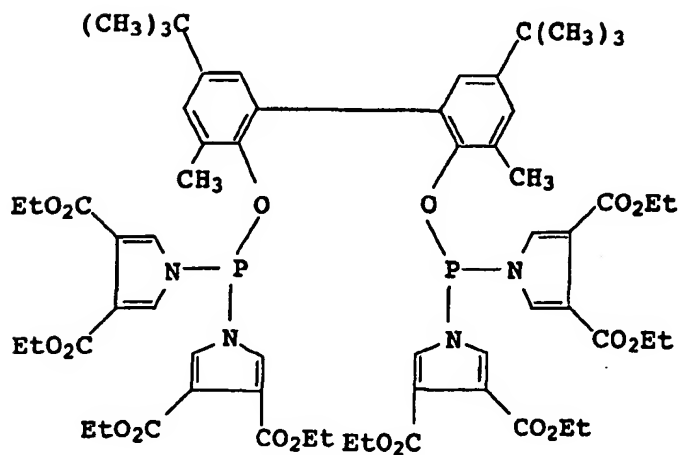
49



LXXXIX

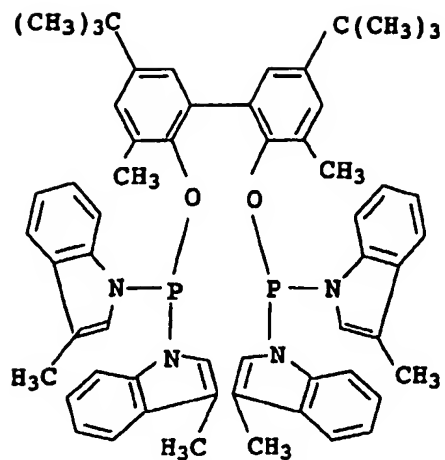


LXXXX

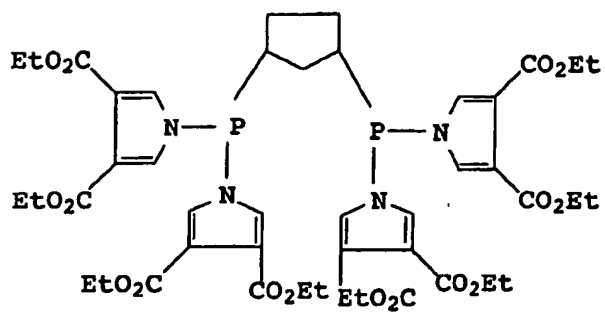


LXXXXI

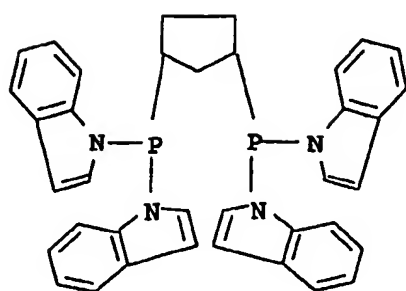
50



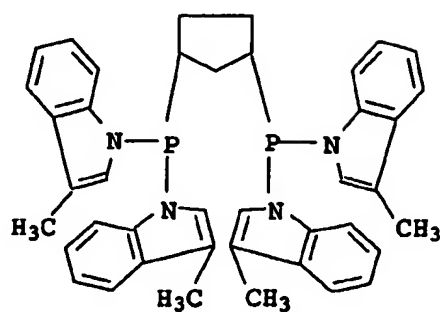
LXXXXII



LXXXXIII

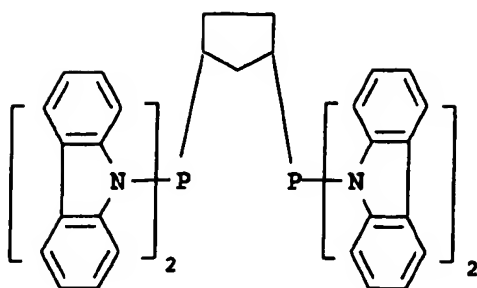


LXXXXIV



LXXXXV

51



LXXXXVI

Me = Methyl

Et = Ethyl

15 R^g = H, CarboxylatR^h = H, Carboxylat

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten einzähnigen
Phosphorpyrrolverbindungen der allgemeinen Formel I kann bei-
20 spielsweise gemäß folgendem Schema 1 erfolgen:

25

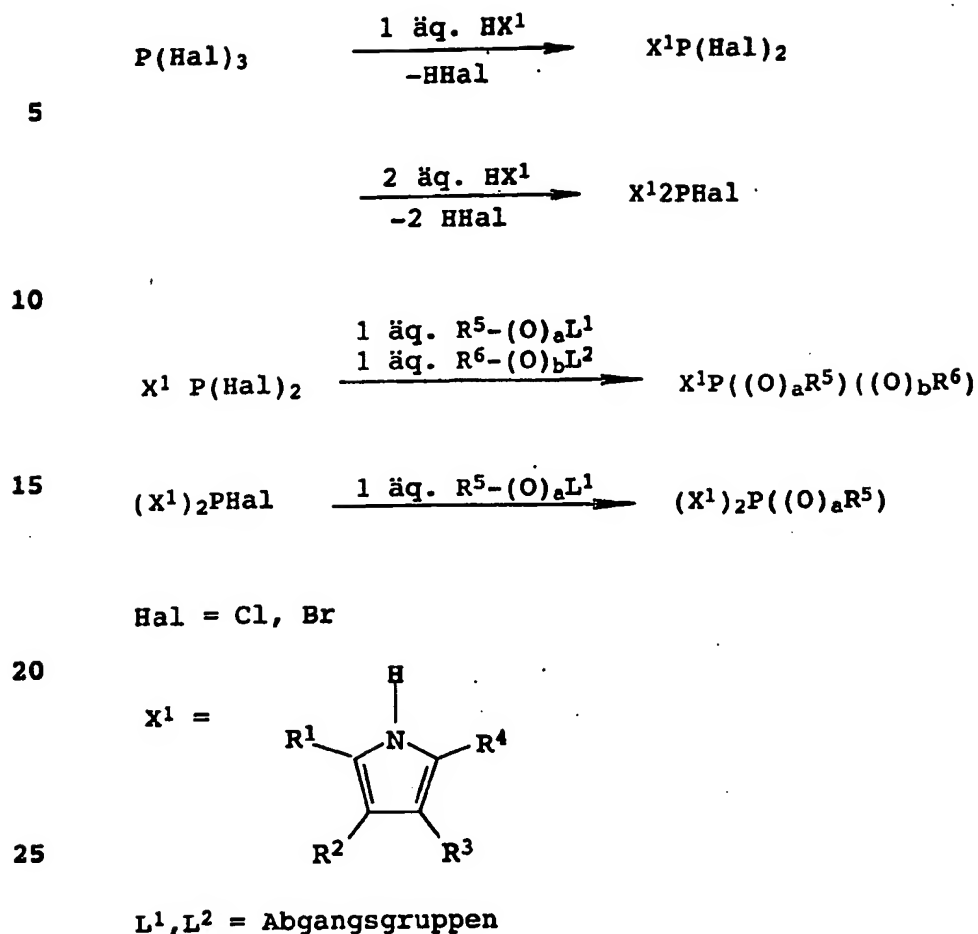
30

35

40

45

Schema 1



- 30 Darin haben R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die zuvor genannte Bedeutung. L¹ und L² stehen für eine Abgangsgruppe, die falls a bzw. b für die Zahl 0 steht, beispielsweise ausgewählt ist unter Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, SO₃M mit M = Wasserstoff oder Alkalimetall, insbesondere Li, Na oder K, oder falls a bzw. b für
- 35 die Zahl 1 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, C(O)CF₃, SO₂CH₃, SO₂-Tolyl oder SO₂CF₃ stehen kann.

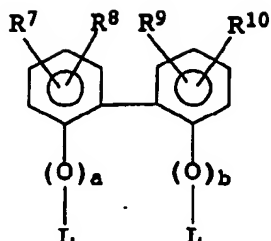
Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten zweizähnigen Phosphorpyrrolverbindungen der Formel I kann analog zu Schema 1

40 ausgehend von Verbindungen L¹-(O)_b-Y-(O)_a-L¹ erfolgen.

So kann die Herstellung von Verbindungen der Formel II.2 beispielsweise ausgehend von Verbindungen der Formel II.2a

53

5



(II.2a)

10 erfolgen, in denen R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , a und b die genannte Bedeutung haben und L für eine Abgangsgruppe steht, die falls a und b für die Zahl 0 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, SO_3M mit M = Wasserstoff oder Alkalimetall, insbesondere Li, Na oder K, stehen kann, oder falls a und b für die Zahl 1 stehen, beispielsweise für Wasserstoff, $C(O)CF_3$, SO_2CH_3 , SO_2 -Tolyl oder SO_2CF_3 stehen kann.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit a , $b = 0$ können gemäß den von van Leuwen et al., Organometallics 14, 20 3081 (1995) angegebenen Methoden hergestellt werden.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit a , $b = 1$ und $L = H$, können z. B. aus den entsprechenden 2,2'-Dibromverbindungen der allgemeinen Formel II (a , $b = 0$; $L = Br$) z. B. 25 durch Metallierung mit Alkalimetallorganen, wie n -Butyllithium, tert. Butyllithium oder dergleichen, anschließende Umsetzung mit einem Boran, wie $B(OCH_3)_3$ oder $B(OCH(CH_3)_2)_3$ und Oxidation der dabei gebildeten Diboranverbindung mit einem Peroxid, vorzugsweise Wasserstoffperoxid in Gegenwart von wässrigem Alkalimetall- 30 hydroxid, vorzugsweise Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, erhalten werden.

Zur Anknüpfung der Gruppen $PX^1((O)_aR^5)$ und $PX^1((O)_bR^6)$ werden die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II.2a vorteilhaft mit 35 einer Halogenverbindung der Formel $HalPX^1((O)_aR^5)$ und $HalPX^1((O)_bR^6)$ in Gegenwart einer Base umgesetzt. Hal steht hierbei vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen $HalPX^1((O)_aR^5)$ und $HalPX^1((O)_bR^6)$ können 40 beispielsweise in Analogie zur Methode von Petersen et al, J. Am. Chem. Soc. 117, 7696 (1995) durch Umsetzung der betreffenden substituierten und/oder anellierten Pyrrolverbindung mit dem betreffenden Phosphortrihalogenid, z. B. Phosphortrichlorid, in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Triethylamin, erhalten werden, 45 wobei die Stöchiometrie dieser Umsetzung zu beachten ist.

In Analogie zu dieser Vorgehensweise können z. B. aus den betreffenden Hydroxyaryl-pyrrolyl-Verbindungen durch Umsetzung mit dem Phosphortrihalogenid in Gegenwart eines tertiären Amins die entsprechenden Ausgangsverbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ erhalten werden.

Durch stufenweise Synthese sind weitere Ausgangsverbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ erhältlich. So kann z. B. durch Umsetzung von Phenol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Triethylamin, das Phenoxyphosphordichlorid erzeugt werden, das nach Umsetzung mit einem Äquivalent der betreffenden Pyrrolverbindung, z. B. Pyrrol, in Gegenwart eines tertiären Amins, Phenoxy-pyrrolyl-phosphorchlorid ergibt.

Die Herstellung der 2,2'-Bisindol-Ausgangsverbindungen kann in Analogie zu Tetrahedron 51, 5637 (1995) und Tetrahedron 51, 12801 (1995) erfolgen, die Herstellung der Bis-2,2'-pyrrolyl-methane entsprechend den Angaben von J. Org. Chem. 64, 1391 (1999) und die Herstellung der 2'-Pyrrolyl-o-phenoxy-methane nach J. Org. Chem. 46, 5060 (1981).

Zur Herstellung der Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel II.6 aus den Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a durch deren Umsetzung mit den Verbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ müssen die Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a zunächst aktiviert werden.

Für Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit $a, b = 0$ gelingt dies vorteilhaft durch Metallierung mittels einer Alkalimetallorganyl-Verbindung, vorzugsweise mit einer Alkylolithiumverbindung, wie n-Butyllithium, tert.-Butyllithium oder Methylolithium, wobei die Abgangsgruppe L in separater Umsetzung durch das betreffende Alkalimetallatom, vorzugsweise Lithium, ersetzt wird.

Nach Zugabe von $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ zu dieser metallierten Verbindung bilden sich die entsprechenden Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel I mit $a, b = 0$.

Für die Aktivierung der Verbindungen der allgemeinen Formel II.2a mit $a, b = 1$ ist in der Regel keine separate Aktivierung mit Alkalimetallorganyl-Verbindungen erforderlich. Im Allgemeinen führt die Umsetzung dieser Verbindungen mit den Verbindungen $\text{HalPX}^1((\text{O})_a\text{R}^5)$ und $\text{HalPX}^1((\text{O})_b\text{R}^6)$ in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, wie Triethylamin, oder einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydrid, beispielsweise Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, direkt zu den erfindungsgemäßen

Pnicogenchelatverbindungen der allgemeinen Formel I mit $a, b = 0$.

Anstelle von Verbindungen der Formel II.2a (mit $a, b = 0$) mit $L =$ Halogen oder SO_3Me können auch solche Verbindungen mit $L =$ Wasserstoff lithiiert werden, in denen in der meta-Position von A^2 ($A^2 = O$ oder S) sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder Alkoxycarbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 41, 3652-3654 (1976); J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Chelatverbindungen der Formel I umgesetzt werden.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_gZ_d(CO)_eG_f$ gebildet, worin Z für ein Metall der VIII. Nebengruppe, G für einen phosphorhaltigen Liganden der Formel I und d, e, f, g für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden G , stehen. Vorzugsweise stehen e und f unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus e und f steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe des Metalls Z mit den erfindungsgemäßen Liganden G gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen weiteren, nicht-erfindungsgemäßen Liganden, z.B. aus der Klasse der Triarylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, Triarylphosphite, Triarylphosphinite, Triarylphosphonite, Phosphabenzole, Trialkylphosphine oder Phosphametalloceane enthalten. Derlei Komplexe des Metalls Z mit erfindungsgemäßen und nicht-erfindungsgemäßen Liganden bilden sich z.B. in einer Gleichgewichtsreaktion nach Zusatz eines nicht-erfindungsgemäßen Liganden zu einem Komplex der allgemeinen Formel $H_gZ_a(CO)_eG_f$.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere zusätzliche, nicht-erfindungsgemäße Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungs-

bedingungen umsetzen.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Kobaltverbindungen sind beispielsweise Kobalt(II)chlorid, Kobalt(II)sulfat, Kobalt(II)carbonat, Kobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate, wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthenoat, sowie der Kobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Kobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind bekannt, kommerziell erhältlich oder ihre Herstellung ist in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkano-

len, beispielsweise Essigester oder Texanol[®], Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Di-alkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-
10 n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die N-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z.B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

15 Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungs-
20 mittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3M , CO_2M mit $\text{M} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden.
25 Auch die Umsetzung in den "Ionischen Flüssigkeiten" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

Das Molmengenverhältnis von Verbindung I zum Metall der VIII. Nebengruppe im Hydroformylierungsmedium liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1, vorzugsweise von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 1:1 bis 50:1.

30

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

35

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.
40

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und
45

58

einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 1:99 bis 80:20, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

10

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180 °C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

Die erfindungsgemäß eingesetzten und die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

30 b) Auftrennung

Nach einer geeigneten Verfahrensvariante wird die in Schritt a) nach Abtrennung des Katalysatorsystems erhaltene produktangereicherte Fraktion einer weiteren Auftrennung zum Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzogen. Die Auftrennung des Hydroformylierungsprodukts in eine n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion und eine n-Valeraldehyd abgereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc.

45

c) Aldolkondensation

Zwei Moleküle C₅-Aldehyd können zu α,β -ungesättigten C₁₀-Aldehyden kondensiert werden. Die Aldolkondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise z. B. durch Einwirkung einer wässrigen Base, wie Natronlauge oder Kalilauge. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid, verwendet werden (vgl. z. B. die EP-A 792 862). Dabei resultiert bei der Kondensation von zwei Molekülen n-Valeraldehyd 2-Propyl-2-heptenal. Sofern das in Schritt a) bzw. nach der Auftrennung in Schritt b) erhaltene Hydroformylierungsprodukt noch weitere C₅-Aldehyde, wie 2-Methylbutanal und gegebenenfalls 2,2-Dimethylpropanal aufweist, so untergehen diese ebenfalls eine Aldolkondensation, wobei dann die Kondensationsprodukte aller möglichen Aldehydkombinationen resultieren, beispielsweise 2-Propyl-4-methyl-2-hexenal. Ein Anteil dieser Kondensationsprodukte, z. B. von bis zu 30 Gew.-%, steht einer vorteilhaften Weiterverarbeitung zu als Weichmacheralkoholen geeigneten 2-Propylheptanol-haltigen C₁₀-Alkoholgemischen nicht entgegen.

20

d) Hydrierung

Die Produkte der Aldolkondensation können mit Wasserstoff katalytisch zu C₁₀-Alkoholen, wie insbesondere 2-Propylheptanol, hydriert werden.

25

Für die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde zu den C₁₀-Alkoholen sind prinzipiell auch die Katalysatoren der Hydroformylierung zumeist bei höherer Temperatur geeignet; im Allgemeinen werden jedoch selektivere Hydrierkatalysatoren vorgezogen, die in einer separaten Hydrierstufe eingesetzt werden. Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren, als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

40

Das rohe Hydrierungsprodukt kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation, zu den C₁₀-Alkoholen aufgearbeitet werden.

45

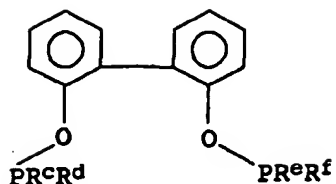
e) Auftrennung

- Gewünschtenfalls können die Hydrierprodukte einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion und einer an 2-Propylheptanol abgereicherten Fraktion unterzogen werden. Diese Auftrennung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, erfolgen.
- 10 Hydroformylierungskatalysatoren, die einen Komplex wenigstens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweisen, der als Liganden mindestens eine Pyrrolphosphorverbindung der allgemeinen Formel I mit substituiertem und/oder anelliertem Pyrrolgerüst aufweist, eignen sich in vorteilhafter Weise für den
- 15 Einsatz in einem Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol. Dabei weisen die Katalysatoren eine hohe n-Selektivität auf, so dass sowohl beim Einsatz von im Wesentlichen reinem 1-Buten als auch beim Einsatz von 1-Buten/2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie beispielsweise C₄-Schnitten eine gute Ausbeute an
- 20 n-Valeraldehyd erhalten wird. Des Weiteren eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auch zur Doppelbindungsisomerisierung von einer innenständigen auf eine endständige Position, so dass auch beim Einsatz von 2-Buten und höhere Konzentrationen an 2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen n-Valeral-
- 25 dehyd in guten Ausbeuten erhalten wird. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auf Basis von substituierten bzw. anellierten Pyrrolgerüsten im Wesentlichen keine Zersetzung unter den Hydroformylierungsbedingungen, d. h. in Anwesenheit von Aldehyden. Vorteilhafterweise werden auch in Gegen-
- 30 wart von Luftsauerstoff und/oder Licht und/oder Säuren und/oder bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen, wie bis zu etwa 150 °C, im Wesentlichen keine Zersetzungsprodukte gebildet, so dass auf den Einsatz aufwendiger Maßnahmen zur Stabilisierung des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators, insbesondere bei der
- 35 Aufarbeitung, verzichtet werden kann.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie zuvor beschrieben, enthalten, ausgenommen
- 40 Verbindungen der Formel

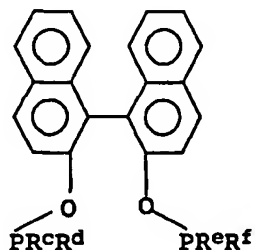
61

5

a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$ 10 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$ c: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Carbazolyl})$ d: $R^c, R^d, R^e, R^f = (3,4,5,6\text{-Tetrahydrocarbazol-1-yl})$ e: $R^c, R^d, R^e, R^f = (Isoindol-1-yl);$

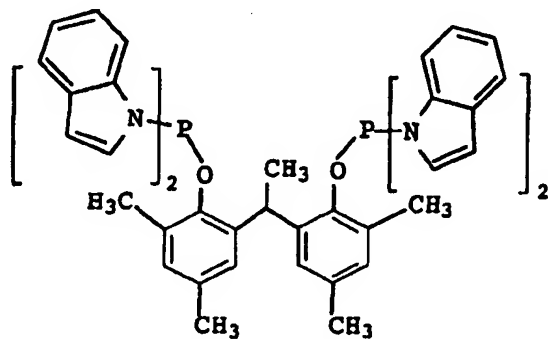
15

20

a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$ 25 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = \text{Phenyl}$ c: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (1\text{-Pyrrolyl})$ d: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-}(2\text{-Isopropyl-5-methyl-phenyl}))$ e: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$ 30 f: $R^c, R^e = (1\text{-Carbazolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl});$

35

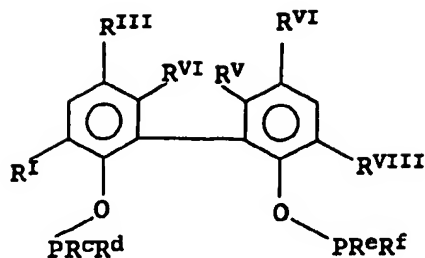
40



45

62

5



worin

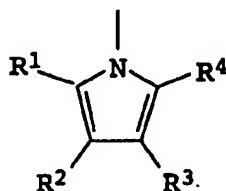
10

R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

R^c, R^d, R^e und R^f für Gruppen der Formel

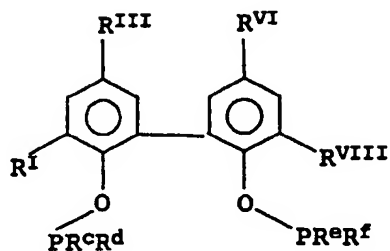
15

20



stehen, worin R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen;

30



35

worin

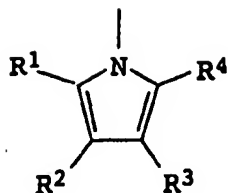
R^I, R^{III}, R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

40

R^c, R^d, R^e und R^f für Gruppen der Formel

45

63



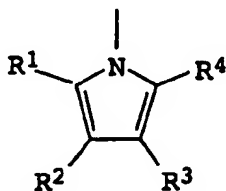
stehen, worin R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Liganden der Formel I wird auf die diesbezüglichen Ausführungen unter Verfahrensschritt a) in vollem Umfang Bezug genommen.

15 Bevorzugt sind Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert, aufweisen, in denen in wenigstens einer der Gruppen der Formel

20



25

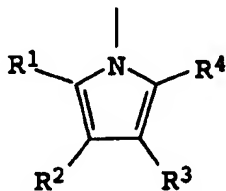
die Reste R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkylresten, insbesondere unter Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl.

30

Vorzugsweise weisen diese Katalysatoren 2, 3 oder 4 dieser Gruppen auf.

Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, umfassend Komplexe mit
35 einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert, aufweisen, in denen wenigstens eine der Gruppen der Formel

40



45

für 3-Alkylindol-1-yl, insbesondere für 3-Methylindol-1-yl, steht.

Vorzugsweise weisen diese Katalysatoren 2, 3 oder 4 2,3-Dial-
5 kyindol-1-ylgruppen, wie 2,3-Dimethylindol-1-ylgruppen auf.

Vorzugsweise weisen diese Katalysatoren 2, 3 oder 4 3-Alkylin-
dol-1-ylgruppen, wie 3-Methylindol-1-ylgruppen (1-Skatolylgrup-
pen), auf.

10

Katalysatoren auf Basis von 3-Alkylindol-1-ylgruppen zeichnen
sich durch eine besondere Stabilität aus.

Vorzugsweise ist das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt un-
15 ter Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Iridium.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich ganz allgemein in
Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens
eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Um-
20 setzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Vorteilhafterweise wird bei einem Einsatz von Phosphorverbindun-
gen, bei denen substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsys-
tem integrierte Pyrrolgruppen über ihr pyrrolisches Stickstoffa-
25 tom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft sind, als Liganden in
Hydroformylierungskatalysatoren eine Zersetzung bzw. die Bildung
unerwünschter Nebenprodukte vermieden. Dies betrifft insbesondere
die bei Katalysatoren auf Basis von unsubstituierten Pyrrolgrup-
pen zum Teil beobachtete Zersetzung an Licht bzw. bei Temperatu-
30 ren im Bereich der Raumtemperatur. Auch unter den Hydroformylie-
rungsbedingungen und bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte
zeichnen sich Katalysatoren auf Basis von Liganden, die substi-
tuierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyr-
rolgruppen aufweisen, durch eine höhere Stabilität gegenüber Ka-
35 talyatoren auf Basis von Liganden, die unsubstituierte Pyrrol-
gruppen aufweisen, aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur
Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethyle-
40 nisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit
Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylie-
rungskatalysators, umfassend wenigstens einen Komplex eines Me-
talls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der
allgemeinen Formel I, wie zuvor definiert.

45

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Bedingungen der Hydroformylierung und speziell der eingesetzten Liganden der Formel I wird auf das zuvor zu Schritt a) Gesagte Bezug genommen.

- 5 Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B.
- 10 Propen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, Allylkohole etc.

- Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-
- 15 2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.
- 20 Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - bis C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - bis C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol,
- 25 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäure-
- 30 remethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C_1 - bis C_{20} -Alkenole, -Alkendiole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin
- 35 Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomo- und -copolymere.

- 40 Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen,
- 45 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

- Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in
- 5 Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine,
- 10 z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei
- 15 der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:
- 20 - thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.
- 25 Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine.
- 30 Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).
- 35 Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrautenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem
- 40 Dimersol®-Prozess von IFP, Octolprozess® von Hüls, Polygas®-prozess etc.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei

45 man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter

den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen
5 sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geei-
10 gneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

Überraschenderweise haben die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellten Katalysatoren nicht
15 nur eine hohe Aktivität bezüglich der Hydroformylierung endständiger Olefine, sondern ebenfalls bezüglich der isomerisierenden Hydroformylierung von Olefinen mit internen Doppelbindungen zu Aldehydprodukten mit hoher Linearität. Vorteilhafterweise findet
20 unter den Bedingungen der Hydroformylierung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eine Hydrierung der Olefine nur in sehr geringem Ausmaß statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der
25 VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

Wie erwähnt stellt die Hydrocyanierung von Olefinen ein weiteres Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren dar. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel,
35 Palladium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung
40 der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.

Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

45 Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Ver-

fahren, in situ hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, in dem die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C_5 -Mononitrile mit nichtkonjugierter $C=C$ - und $C\equiv N$ -Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomerisierung/Weiterreaktion zu gesättigten C_4 -Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C_5 -Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C_4 -Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden. Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5 Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann be- 10 kannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

15 Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen 25 Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, in dem man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines Liganden der allgemeinen Formel I einsetzt.

Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen 30 Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits zuvor bei den Hydroformylierungskatalysatoren und Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in 35 situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung 40 genannten Olefine.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern, primären und sekundären Aminen.

45 Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Carbonsäuren (Hydrocar-

boxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend eine erfindungsgemäße P-haltige Verbindung, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung, Hydrierung, Olefinoligomerisierung und -polymerisierung und zur Metathese.

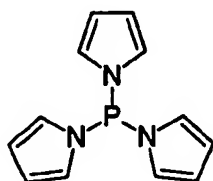
10 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Es wurden die folgenden Liganden eingesetzt:

15 Vergleichsbeispiel 1

Lagerung von Vergleichsligand A bei Raumtemperatur

20



Vergleichsligand A

25

Vergleichsligand A wurde gemäß K.G. Moloy et al., J. Am. Chem. Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) hergestellt. Die Synthese führt zu
30 sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +79 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 5 Tage bei Raumtemperatur konnte eine merkliche Dunkelfärbung festgestellt werden. Nach acht Wochen bildete sich eine teerartige Verbindung, die in der Katalyse nicht mehr eingesetzt werden konnte.

35

Hydroformylierung von 2-Octen mit Vergleichsligand A

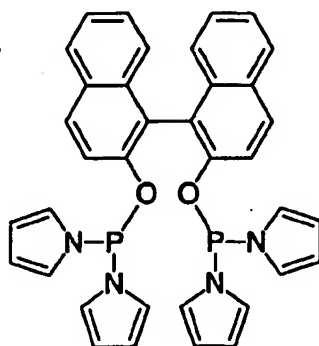
0,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 8 mg Vergleichsligand A (60 ppm Rh, Ligand/Rhodium = 10/1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Xylol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 3,0 g 2-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Die Umsatz betrug 74 %, die Aldehydselektivität 44 % und die Linearität 51 %. Der α -Anteil (n-Nonanal + iso-Nonanal) betrug
45 85 %.

Vergleichsbeispiel 2

Lagerung von Vergleichsligand B bei Raumtemperatur

5

10



Vergleichsligand B

15

Vergleichsligand B wurde gemäß US 5,710,344 hergestellt. Die Synthese führt zu sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +69 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 20 10 Tage bei Raumtemperatur konnte eine merkliche Dunkelfärbung festgestellt werden. Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung zeigte einen Ligandabbau von 20 %.

Hydroformylierung von 1-Octen vor Lagerung bei Raumtemperatur

25

1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat) und 36,9 mg Vergleichsligand B (106 ppm Rh, Verhältnis Ligand : Metall = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol-AH® (Phthalsäureester von 2-Ethylhexanol der BASF Aktienges.) gelöst, 30 vermischt und in einem 100 ml-Autoklaven bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98 %, die Aldehydselektivität 59 % und die Linearität 99 %. Die Selektivität zu internen Octe- 35 nen betrug 41 %.

Hydroformylierung von 1-Octen nach Lagerung bei Raumtemperatur

1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 36,9 mg Vergleichsligand B (106 ppm Rh, 40 Verhältnis Ligand : Metall = 10:1) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol-AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen mit der Spritze zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 20 %, die 45 Aldehydselektivität 5 % und die Linearität 71 %. Die Selektivität zu internen Octenen betrug 95 %.

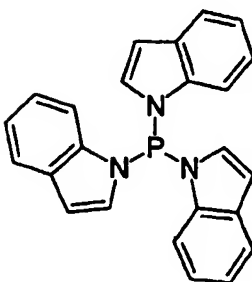
72

Beispiel 1

Lagerung von Ligand C bei Raumtemperatur

5

10



Ligand C

15

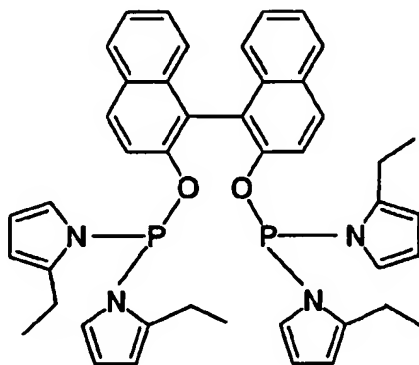
Ligand C wurde analog K.G. Moloy et al., J. Am. Chem. Soc. 117, S. 7696-7710 (1995) hergestellt. Die Synthese führt zu sauberem Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von +67 ppm (C_6D_6). Nach Lagerung der Verbindung unter Argon für 3 Monate bei Raumtemperatur konnte keine Dunkelfärbung festgestellt werden. Weder Erhitzen noch Behandlung mit Wasser führte zu einer stofflichen Veränderung.

Beispiel 2

25 Synthese von Ligand D

30

35



Ligand D

40

8,2 g (60 mmol) PCl_3 wurden bei -70°C unter Argon in Tetrahydrofuran vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 11,7 g (120 mmol) 2-Ethylpyrrol langsam zugegeben und danach 18,2 g (180 mmol) Triethylamin ebenfalls langsam zugetropft. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 6 g (21 mmol) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl gelöst in 50 ml Tetrahy-

73

drofuran langsam zugetropft, wobei die Temperatur bis auf 35 °C anstieg. Nach vollendeter Zugabe wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, ein farbloser Feststoff ($\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$) abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit Methanol gewaschen, wobei ein Feststoff zurückbleibt, der im Vakuum getrocknet wird. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 133$.

Hydroformylierung von 1-Octen

- 10 1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 44,8 mg Ligand D wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) hydroformyliert. Der Umsatz betrug 91 %, die Aldehydselektivität 63 % und die Linearität 91 %. Die Selektivität zu internen Olefinen betrug 37 %.

Hydroformylierung von 1-Octen nach Lagerung des Liganden bei Raumtemperatur

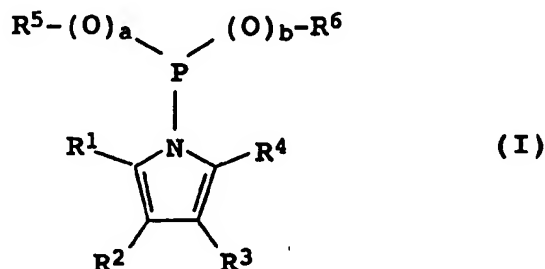
- 20 Nach Lagerung des Liganden bei Raumtemperatur unter Argon für 10 Tage wurde nur eine leichte Farbvertiefung beobachtet.
- 25 1,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 44,8 mg Ligand D (nach 10-tägiger Lagerung unter Argon bei Raumtemperatur) wurden separat eingewogen, in je 1,5 g Palatinol AH® gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) hydroformyliert. Der Umsatz betrug 92 %, die Aldehydselektivität 60 % und die Linearität 89 %. Die Selektivität zu internen Olefinen betrug 40 %.

- Die erfindungsgemäßen Beispiele belegen, dass durch geeignete Substituenten am Pyrrolring eine erhebliche Erhöhung der Ligandstabilität erzielt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man

- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert, wobei der Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I



umfasst, worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)⁺X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

75

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

5 X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

10 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹, R², R³ und R⁴ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

15 mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹, R², R³ oder R⁴ nicht für Wasserstoff steht, und dass R⁵ und R⁶ nicht mit einander verknüpft sind,

20 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei einer der Reste R⁵ oder R⁶ auch für eine zweiwertige verbrückende Gruppe Y stehen kann, die zwei gleiche oder verschiedene Liganden oder Formel I kovalent miteinander verbindet, und

25 a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

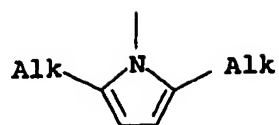
30 b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,

35 c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,

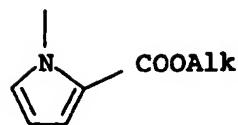
d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

40 e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

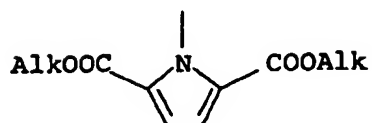
45 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man wenigstens einen Liganden der Formel I einsetzt, in dem die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k



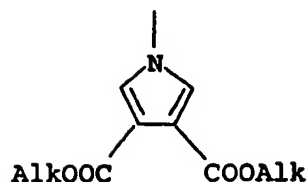
(I.a)



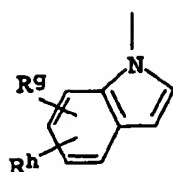
(I.b)



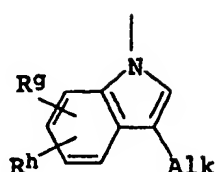
(I.c)



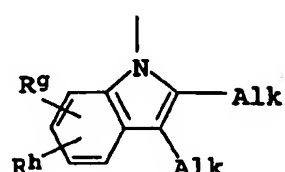
(I.d)



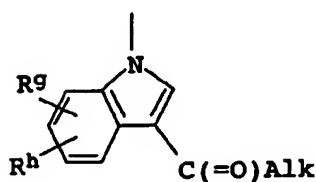
(I.e)



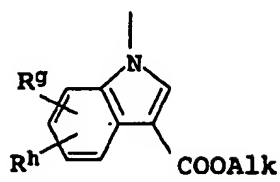
(I.f)



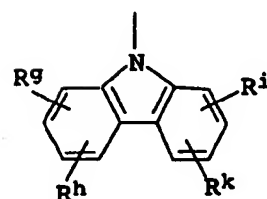
(I.g)



(I.h)



(I.i)



(I.k)

35 worin

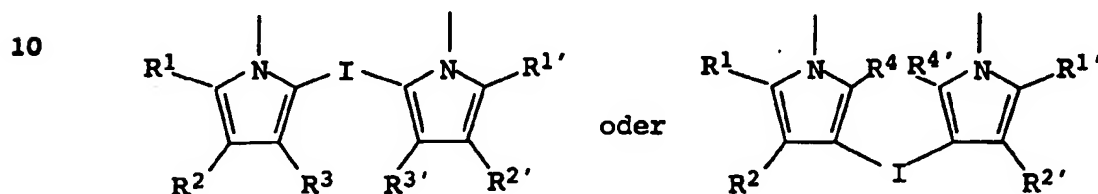
Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

40 R^g, R^h, Rⁱ und R^k unabhängig voneinander für Wasserstoff,
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl,
C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Carboxyl stehen.

45 3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man wenigstens einen Li-
ganden der Formel I einsetzt, in dem die über das pyrrolische
Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe für

eine 3-Alkylindolylgruppe, bevorzugt eine 3-Methylindolylgruppe, steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man wenigstens einen Li-
 5 ganden der Formel I einsetzt, worin die über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe gemeinsam mit R⁵ eine Gruppe der Formel



bildet, worin

- I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^αR^β, NR^γ oder
 20 gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, bevorzugt CR^δR^ε, steht, worin R^α, R^β, R^γ, R^δ und R^ε unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

- R¹, R^{1'}, R², R^{2'}, R³, R^{3'}, R⁴ und R^{4'} unabhängig voneinander
 25 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, WCOOR^a, WCOO-M⁺, W(SO₃)R^a, W(SO₃)-M⁺, WPO₃(R^a)(R^b), W(PO₃)²⁻(M⁺)₂, WNE¹E², W(NE¹E²E³)⁺X⁻, WOR^a, WSR^a, (CHR^bCH₂O)_xR^a, (CH₂NE¹)_xR^a, (CH₂CH₂NE¹)_xR^a, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

30 worin

- W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder
 35 eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

- R^a, E¹, E², E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste,
 40 ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

- R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

- M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

- 45 X⁻ für ein Anionäquivalent steht und

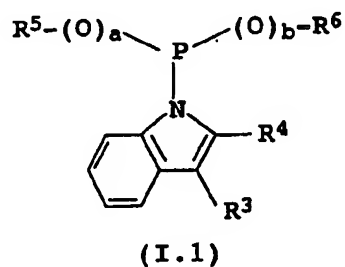
78

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

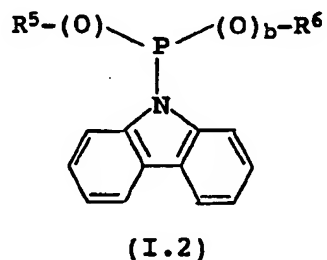
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 und R^2 und/oder $R^{1'}$ und $R^{2'}$ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.1 bis I.4

15

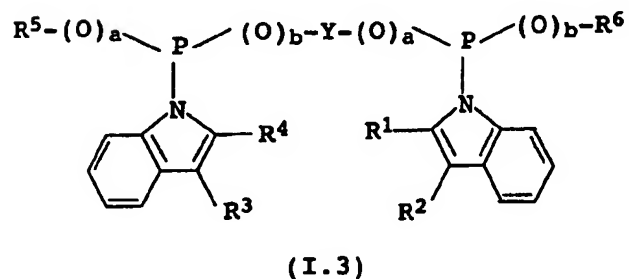


20



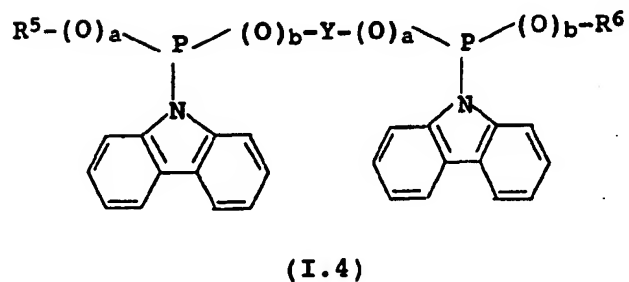
25

30



35

40



45

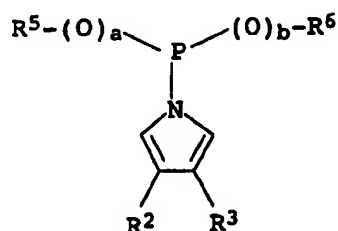
worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y , a und b die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und

5

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

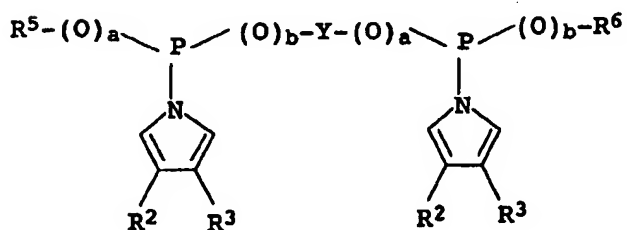
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I.5 und I.6
- 10



15

20

(I.5)



25

30

(I.6)

worin

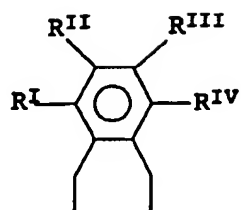
- 35 R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, wobei wenigstens einer der Reste R^2 oder R^3 nicht für Wasserstoff steht,

40 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

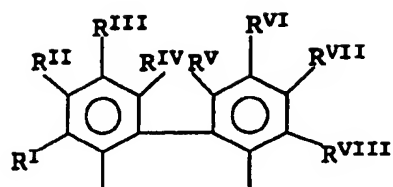
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Formel I die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.a bis II.t

45

5

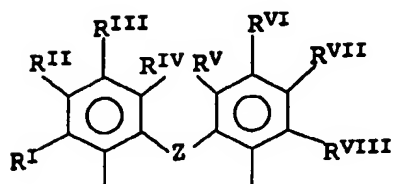


(II.a)



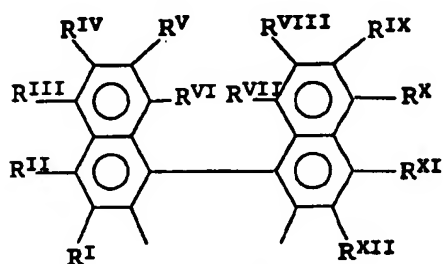
(II.b)

10



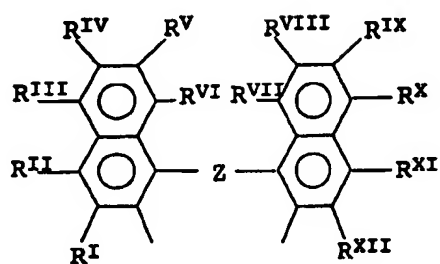
(II.c)

15



(II.d)

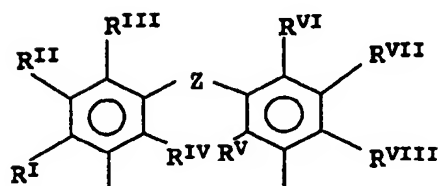
20



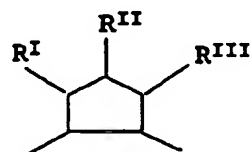
(II.e)

25

30



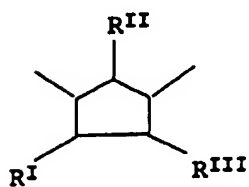
(II.f)



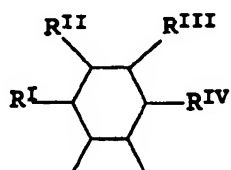
(II.g)

35

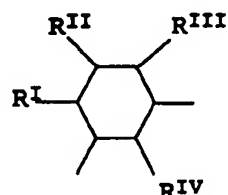
40



(II.h)



(II.i)

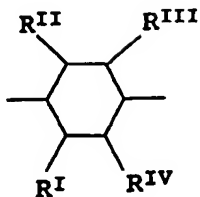


(II.k)

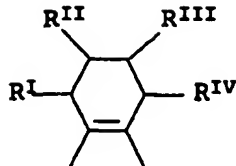
45

81

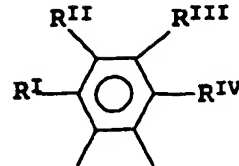
5



(II.l)

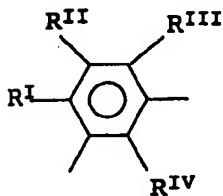


(II.m)

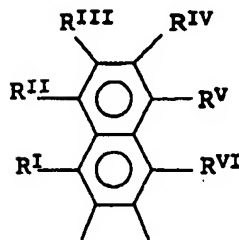


(II.n)

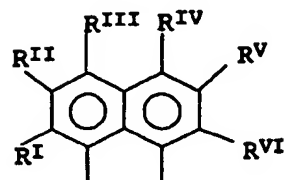
10



(II.o)



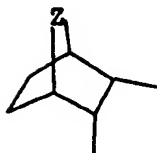
(II.p)



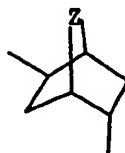
(II.q)

15

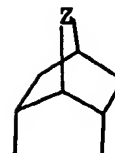
20



(II.r)



(II.s)



(II.t)

25

worin

30

R^I bis R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

35

Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

40

oder Z für eine C_1 - bis C_4 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

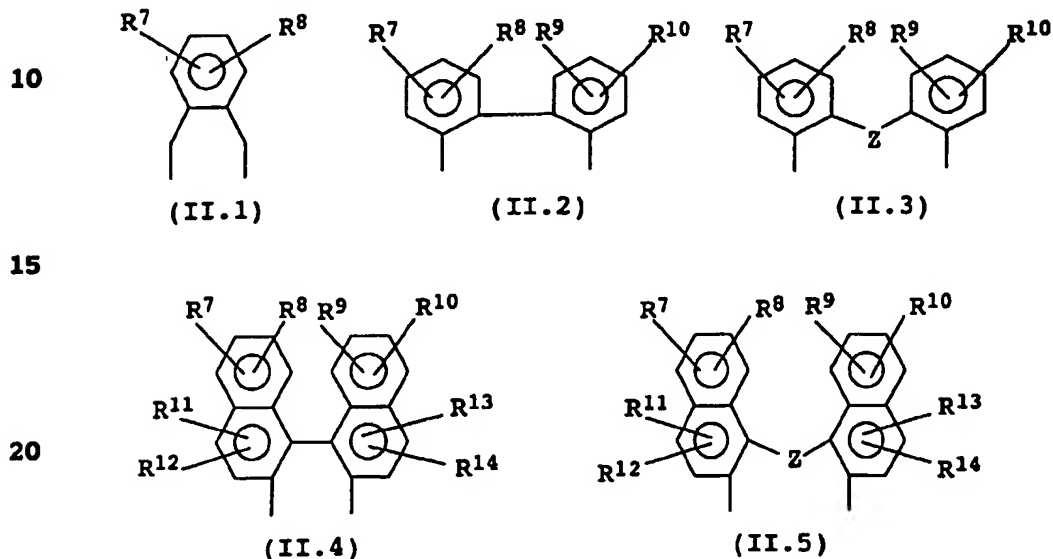
45

oder Z für eine C_2 - bis C_4 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist,

82

wobei in den Gruppen der Formeln II.g bis II.m einer der Reste R^I bis R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in
5 der Formel I die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.5



25 worin

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^4
30 und E^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

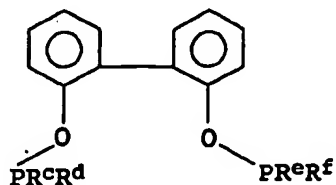
35 Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen
40 kann,

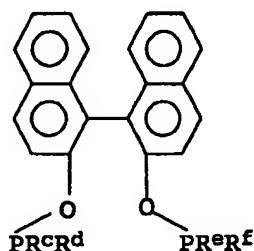
oder Z für eine C_2 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist.
45

83

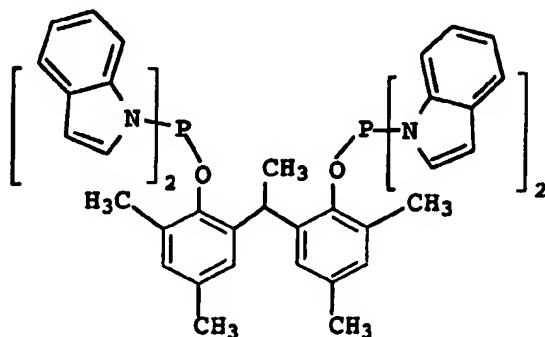
9. Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten, ausgenommen Verbindungen der Formeln



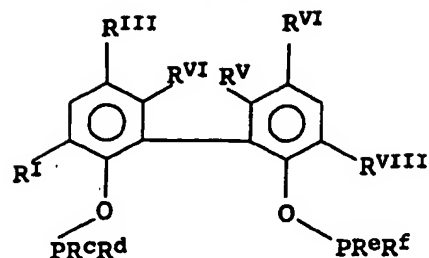
- a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$
 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$
 c: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Carbazolyl})$
 d: $R^c, R^d, R^e, R^f = (3,4,5,6\text{-Tetrahydrocarbazol-1-yl})$
 e: $R^c, R^d, R^e, R^f = (Isoindol-1-yl);$



- a: $R^c, R^d, R^e, R^f = (1\text{-Indolyl})$
 b: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = \text{Phenyl}$
 c: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (1\text{-Pyrrolyl})$
 d: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-(2-Isopropyl-5-methyl-phenyl)})$
 e: $R^c, R^e = (1\text{-Indolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl})$
 f: $R^c, R^e = (1\text{-Carbazolyl}); R^d, R^f = (O\text{-Phenyl});$



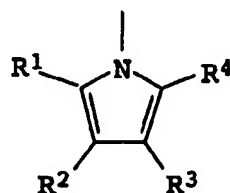
84



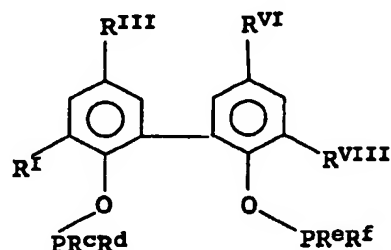
worin

R^I, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

R^c, R^d, R^e und R^f für Gruppen der Formel



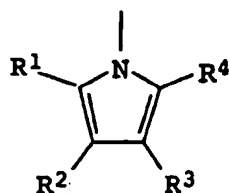
stehen, worin R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen;



worin

R^I, R^{III}, R^{VI} und R^{VIII} für von Wasserstoff verschiedene Substituenten stehen und

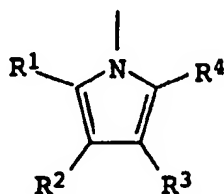
R^c, R^d, R^e und R^f für Gruppen der Formel



85

stehen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Katalysatoren, umfassend Komplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, aufweisen, in denen wenigstens eine der Gruppen der Formel



- für 3-Alkylindol-1-yl, insbesondere für 3-Methylindol-1-yl, steht.
11. Katalysatoren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, in denen das Metall ausgewählt ist aus Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Iridium.
12. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.
13. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 9 bis 11 definiert.
14. Verwendung eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 9 bis 11 definiert, zur Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydrocyanierung oder Hydrierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	B01J31/18 C07C45/50	C07F9/572 C07C253/10
	C07F15/00 C07C51/14	C07C29/16 C07C29/141
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 B01J C07F C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 710 344 A (BURKE PATRICK M ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) cited in the application column 5, line 1-42; examples 2,12-23 claims 1,7-11,17,19,20,22-25,29	1-14
X	---	9,11-14
Y	EP 0 071 281 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9 February 1983 (1983-02-09) page 8, line 16-20 page 11, line 9 -page 12, line 15 page 21, line 26-35 tables 7,9,10 examples 9,12,13,15-18 claims	1-8
A	---	9-14
	---	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 March 2003		17 March 2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Goebel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09455

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 56451 A (BASF AG ;AHLERS WOLFGANG (DE); MAAS HEIKO (DE); ROEPER MICHAEL (DE) 28 September 2000 (2000-09-28) cited in the application claims; examples ---	1-14
A	DE 100 03 482 A (BASF AG) 2 August 2001 (2001-08-02) cited in the application the whole document ---	1,9, 12-14
A	US 5 268 514 A (BAHRMANN HELMUT ET AL) 7 December 1993 (1993-12-07) the whole document ---	1,9, 12-14
A	US 4 426 542 A (BARKER GEORGE E ET AL) 17 January 1984 (1984-01-17) the whole document ---	1,9, 12-14
A	EP 0 136 210 A (CHARBONNAGES STE CHIMIQUE) 3 April 1985 (1985-04-03) siehe ligand 18 claims 10,23; examples 7-9; table III ---	1-8
X		9-14
A	BARNARD, THOMAS S. ET AL.: "Synthesis, Structure and Coordination Chemistry of the Bicyclic Pi-Acid Phosphatri(3-methylindolyl)methane" ORGANOMETALLICS, vol. 20, no. 1, 2 December 2000 (2000-12-02), pages 206-214, XP002229937 Seite 206, 1. Absatz page 207 page 209 page 210 page 212 Seiten 213/214: "Conclusions" ---	1-8
X		9-14
A	SHEN, JINYU ET AL: "Enthalpies of Reaction of Cp'Ru(COD)Cl (Cp' = C5H5, C5Me5; COD = Cyclooctadiene) with pi.-Acceptor Chelating Phosphine Ligands" ORGANOMETALLICS (1998), 17(14), 3000-3005 ' 13 June 1998 (1998-06-13), XP002229938 cited in the application page 3000 Seite 3001: Verbindungen 6, 10 Seite 3005: "Conclusions" ---	1-8
X		9,11-14

	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09455

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 52632 A (DU PONT ; FOO THOMAS (US); TAM WILSON (US); GARNER JAMES MICHAEL (U) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application claims examples D4-D6, K1, K2, K7-K8, K18-K23, K25-K26, K37-K39, K53 insbesondere Darstellungsbeispiele D10, D11 und Katalysebeispiele K1, K2, K25, K26	1-8
X	---	9, 11
A	BRUNNER H ET AL: "OPTISCH AKTIVE AMINOPHOSPHANE - SYNTHES UND VERWENDUNG IN DER RH-KATALYSIERTEN ENANTIOSELEKTIVEN HYDROSILYLIERUNG // OPTICALLY ACTIVE AMINOPHOSPHANES - SYNTHESIS AND USE IN THE RH-CATALYZED ENANTIOSELECTIVE HYDROSILYLATION" CHEMISCHE BERICHTE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, DE, vol. 118, no. 8, 1985, pages 3380-3395, XP009005213 ISSN: 0009-2940 abstract page 3382	1-8
X	---	9, 11
A	HUANG, JINKUN ET AL: "Thermodynamics of Phosphine Coordination to the [PNP]RhI Fragment: An Example of the Importance of Reorganization Energies in the Assessment of Metal-Ligand "Bond Strengths" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (1998), 120(31), 7806-7815 , 23 July 1998 (1998-07-23), XP002229939 page 7806 Seite 7807: linke Spalte und Fussnote 7 page 7813 -page 7814	1-8
X	---	9, 11
E	WO 02 083695 A (BASF AG; HOFMANN PETER (DE); AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application the whole document insbesondere Liganden D-L; Formeln auf Seiten 19-29; Anspruch 16 ---	1-6, 9-14

	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.:

PCT/EP 02/09455

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	BURROWS, ANDREW D. ET AL: "Selective Cleavage of P-N Bonds and the Conversion of Rhodium N-Pyrrolyl Phosphine Complexes into Diphosphoxane-Bridged Dimers" INORGANIC CHEMISTRY (2002), 41(7), 1695-1697 , 15 March 2002 (2002-03-15), XP002234950 the whole document	9,11
X	--- BARNARD, THOMAS S. ET AL: "Hindered Axial-Equatorial Carbonyl Exchange in an Fe(CO)4(PR3) Complex of a Rigid Bicyclic Phosphine" INORGANIC CHEMISTRY (2001), 40(19), 5001-5009 , 16 August 2001 (2001-08-16), XP002234951 abstract page 5002 -page 5003 page 5005; figure 3	9-11
X	--- HUANG, ADRIAN ET AL: "N-Pyrrolyl Phosphines: Enhanced pi.-Acceptor Character via Carboalkoxy Substitution" ORGANOMETALLICS (1997), 16(15), 3377-3380 ' 22 July 1997 (1997-07-22), XP002234952 abstract page 3378 -page 3380; figure 1	9,11
X	--- BENINCORI T ET AL: "Chiral atropisomeric five-membered biheteroaromatic diphosphines: new ligands of the bibenzimidazole and biindole series" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 529, no. 1, 15 February 1997 (1997-02-15), pages 445-453, XP004061325 ISSN: 0022-328X page 446 -page 447; figure 4	9,10
X	--- PETERSON L K ET AL: "THE PREPARATION OF CR(O), MO(O), WO(O), RE(I), RH(I), MO(II) AND PD(II) COMPLEXES OF N-DIPHENYLPHOSPHINOPYRROLE AND -2,5-DIMETHYLPYRROLE" JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 43, no. 5, 1981, pages 935-938, XP009005223 the whole document	9,11
	--- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09455

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 06, 4 June 2002 (2002-06-04) -& JP 2002 047294 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 12 February 2002 (2002-02-12) cited in the application abstract page 7 -page 8 page 13 page 15 -page 21 page 23 -page 29 page 35 -page 36 page 40 -page 41 page 44 -& DATABASE WPI Week 200233 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-288209 XP002234954 & JP 2002 047294 A abstract</p>	12
X	<p>--- WO 99 52915 A (GANCIA EMANUELA ;CHEMI SPA (IT); PICCOLO ORESTE (IT); ZALIANI ANDR) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application claims 11,18,19,22; figures 2,3 Verbindungen 5-7, 12 und 13</p>	9,11-14
P,X	<p>--- JACKSTELL, RALF ET AL.: "Synthesis of Pyrrolyl-, Indolyl-, and Carbazolylphosphanes and Their Catalytic Application as Ligands in the Hydroformylation of 2-Pentene" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 18 September 2001 (2001-09-18), pages 3871-3877, XP002234953 Wiley-VCH, Weinheim cited in the application the whole document</p>	9,11-14
A	<p>--- NAILI S ET AL: "New chiral aminophosphine carboxyphosphinite ligands (AMPCP). Synthesis and application in asymmetric hydrogenation and hydroformylation" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 19, 2 October 1998 (1998-10-02), pages 3421-3430, XP004339197 ISSN: 0957-4166 the whole document -----</p>	9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/09455

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-13; 14 (in part)
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims: 1-8

relates to a three-stage method for preparing 2-propylheptanol, wherein in the first stage (a) a catalyst (i) is used which is based on a complex of a metal from the VIIIth subgroup with at least one ligand of formula (I);

2. Claims: 9-11; 12; 13; 14 (in part)

relate to a catalyst (i') selected from catalyst (i) per multiple disclaimer; a method for the hydroformylation of compounds comprising at least one olefinic double bond by reacting CO/H₂ in the presence of (i) or (i'); the use of (i') for hydroformylation.

3. Claim: 14 (in part)

relates to the use of (i') for carbonylation.

4. Claim: 14 (in part)

relates to the use of (i') for hydrocyanation.

5. Claim: 14 (in part)

relates to the use of (i') for hydrogenation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/09455

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5710344	A	20-01-1998	CN 1236353 A	24-11-1999
			DE 69705858 D1	30-08-2001
			DE 69705858 T2	11-04-2002
			EP 0937022 A1	25-08-1999
			JP 2001503426 T	13-03-2001
			WO 9819985 A1	14-05-1998

EP 0071281	A	09-02-1983	US 4298541 A	03-11-1981
			US 4302401 A	24-11-1981
			BR 8006679 A	30-12-1980
			BR 8006680 A	30-12-1980
			BR 8006681 A	30-12-1980
			DE 3034351 T0	12-03-1981
			DE 3034352 T0	26-03-1981
			DE 3034353 T0	26-03-1981
			DE 3034354 T0	12-02-1981
			EP 0024088 A1	25-02-1981
			EP 0023923 A1	18-02-1981
			EP 0024091 A1	25-02-1981
			EP 0023924 A1	18-02-1981
			EP 0071281 A2	09-02-1983
			EP 0159460 A1	30-10-1985
			GB 2057906 A ,B	08-04-1981
			GB 2086906 A ,B	19-05-1982
			GB 2056989 A ,B	25-03-1981
			JP 55501178 T	25-12-1980
			JP 56500167 T	19-02-1981
			JP 55501179 T	25-12-1980
			JP 63032079 B	28-06-1988
			NL 8020079 T	31-12-1980
			NL 8020086 T	31-12-1980
			NL 8020087 T	31-12-1980
			NL 8020088 T	31-12-1980
			SE 8007079 A	29-10-1980
			SE 439439 B	17-06-1985
			SE 8007080 A	09-10-1980
			SE 449750 B	18-05-1987
			SE 8007139 A	10-10-1980
			SE 449093 B	06-04-1987
			SE 8007140 A	10-10-1980
			SE 8200371 A	22-01-1982
			SE 8204443 A	23-07-1982
			WO 8001689 A1	21-08-1980
			WO 8001690 A1	21-08-1980
			WO 8001692 A1	21-08-1980
			WO 8001691 A1	21-08-1980
			US 4480137 A	30-10-1984
			US 4593141 A	03-06-1986
			US 4390729 A	28-06-1983

WO 0056451	A	28-09-2000	DE 19913352 A1	28-09-2000
			WO 0056451 A1	28-09-2000
			EP 1163051 A1	19-12-2001
			JP 2002539920 T	26-11-2002

DE 10003482	A	02-08-2001	DE 10003482 A1	02-08-2001
			CN 1396896 T	12-02-2003
			WO 0155065 A1	02-08-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/09455

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10003482 A		EP 1257518 A1	20-11-2002
		US 2003022947 A1	30-01-2003
US 5268514 A	07-12-1993	DE 4210026 A1	30-09-1993
		AT 147058 T	15-01-1997
		AU 3545293 A	30-09-1993
		BR 9301325 A	16-11-1993
		CA 2092041 A1	28-09-1993
		CN 1077447 A ,B	20-10-1993
		CN 1123289 A	29-05-1996
		DE 59304934 D1	13-02-1997
		DK 562451 T3	20-01-1997
		EP 0562451 A2	29-09-1993
		ES 2098575 T3	01-05-1997
		JP 6107575 A	19-04-1994
		JP 7116080 B	13-12-1995
		MX 9301568 A1	01-11-1993
		SG 44834 A1	19-12-1997
		US 5369162 A	29-11-1994
		ZA 9301989 A	19-10-1993
US 4426542 A	17-01-1984	US 4518809 A	21-05-1985
		US 4598162 A	01-07-1986
EP 0136210 A	03-04-1985	FR 2550201 A1	08-02-1985
		AT 45581 T	15-09-1989
		DE 3479424 D1	21-09-1989
		EP 0136210 A1	03-04-1985
		JP 1798771 C	12-11-1993
		JP 5004395 B	19-01-1993
		JP 60089492 A	20-05-1985
		JP 6092981 A	05-04-1994
		JP 5092983 A	16-04-1993
		US 4877908 A	31-10-1989
		US 5099077 A	24-03-1992
		US 5210202 A	11-05-1993
WO 9952632 A	21-10-1999	CA 2328866 A1	21-10-1999
		EP 1073520 A1	07-02-2001
		JP 2002511433 T	16-04-2002
		WO 9952632 A1	21-10-1999
WO 02083695 A	24-10-2002	WO 02083695 A1	24-10-2002
		WO 03018192 A2	06-03-2003
JP 2002047294 A	12-02-2002	NONE	
WO 9952915 A	21-10-1999	IT MI980773 A1	11-10-1999
		AU 3814799 A	01-11-1999
		WO 9952915 A1	21-10-1999
		EP 1070075 A1	24-01-2001
		JP 2002511473 T	16-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09455

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J31/18 C07F9/572 C07F15/00 C07C29/16 C07C29/141 C07C45/50 C07C253/10 C07C51/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C07F C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 710 344 A (BURKE PATRICK M ET AL) 20. Januar 1998 (1998-01-20) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 1-42; Beispiele 2,12-23 Ansprüche 1,7-11,17,19,20,22-25,29	1-14
X	---	9,11-14
Y	EP 0 071 281 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9. Februar 1983 (1983-02-09) Seite 8, Zeile 16-20 Seite 11, Zeile 9 -Seite 12, Zeile 15 Seite 21, Zeile 26-35 Tabellen 7,9,10 Beispiele 9,12,13,15-18 Ansprüche	1-8
A	---	9-14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. März 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17. 03. 03
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Goebel, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09455

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 56451 A (BASF AG ;AHLERS WOLFGANG (DE); MAAS HEIKO (DE); ROEPER MICHAEL (DE) 28. September 2000 (2000-09-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-14
A	DE 100 03 482 A (BASF AG) 2. August 2001 (2001-08-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,9, 12-14
A	US 5 268 514 A (BAHRMANN HELMUT ET AL) 7. Dezember 1993 (1993-12-07) das ganze Dokument ---	1,9, 12-14
A	US 4 426 542 A (BARKER GEORGE E ET AL) 17. Januar 1984 (1984-01-17) das ganze Dokument ---	1,9, 12-14
A	EP 0 136 210 A (CHARBONNAGES STE CHIMIQUE) 3. April 1985 (1985-04-03) siehe ligand 18 Ansprüche 10,23; Beispiele 7-9; Tabelle III ---	1-8
X	---	9-14
A	BARNARD, THOMAS S. ET AL.: "Synthesis, Structure and Coordination Chemistry of the Bicyclic Pi-Acid Phosphatri(3-methylindolyl)methane" ORGANOMETALLICS, Bd. 20, Nr. 1, 2. Dezember 2000 (2000-12-02), Seiten 206-214, XP002229937 Seite 206, 1. Absatz Seite 207 Seite 209 Seite 210 Seite 212 Seiten 213/214: "Conclusions" ---	1-8
X	---	9-14
A	SHEN, JINYU ET AL: "Enthalpies of Reaction of Cp'Ru(COD)Cl (Cp' = C ₅ H ₅ , C ₅ Me ₅ ; COD = Cyclooctadiene) with p1.-Acceptor Chelating Phosphine Ligands" ORGANOMETALLICS (1998), 17(14), 3000-3005 ' 13. Juni 1998 (1998-06-13), XP002229938 in der Anmeldung erwähnt Seite 3000 Seite 3001: Verbindungen 6, 10 Seite 3005: "Conclusions" ---	1-8
X	---	9,11-14
	---	-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 52632 A (DU PONT ;FOO THOMAS (US); TAM WILSON (US); GARNER JAMES MICHAEL (U) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele D4-D6,K1,K2,K7-K8,K18-K23,K25-K26,K37-K39, K53 insbesondere Darstellungsbeispiele D10,D11 und Katalysebeispiele K1,K2,K25,K26	1-8
X		9,11
A	BRUNNER H ET AL: "OPTISCH AKTIVE AMINOPHOSPHANE - SYNTHES UND VERWENDUNG IN DER RH-KATALYSIERTEN ENANTIOSELEKTIVEN HYDROSILYLIERUNG // OPTICALLY ACTIVE AMINOPHOSPHANES - SYNTHESIS AND USE IN THE RH-CATALYZED ENANTIOSELECTIVE HYDROSILYLATION" CHEMISCHE BERICHTE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, DE, Bd. 118, Nr. 8, 1985, Seiten 3380-3395, XP009005213 ISSN: 0009-2940 Zusammenfassung Seite 3382	1-8
X		9,11
A	HUANG, JINKUN ET AL: "Thermodynamics of Phosphine Coordination to the 'PNP!RhI Fragment: An Example of the Importance of Reorganization Energies in the Assessment of Metal-Ligand "Bond Strengths" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (1998), 120(31), 7806-7815 , 23. Juli 1998 (1998-07-23), XP002229939 Seite 7806 Seite 7807: linke Spalte und Fussnote 7 Seite 7813 -Seite 7814	1-8
X		9,11
E	WO 02 083695 A (BASF AG; HOFMANN PETER (DE); AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument insbesondere Liganden D-L; Formeln auf Seiten 19-29; Anspruch 16	1-6,9-14
	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	BURROWS, ANDREW D. ET AL: "Selective Cleavage of P-N Bonds and the Conversion of Rhodium N-Pyrrolyl Phosphine Complexes into Diphosphoxane-Bridged Dimers" INORGANIC CHEMISTRY (2002), 41(7), 1695-1697 , 15. März 2002 (2002-03-15), XP002234950 das ganze Dokument	9,11
X	BARNARD, THOMAS S. ET AL: "Hindered Axial-Equatorial Carbonyl Exchange in an Fe(CO) ₄ (PR ₃) Complex of a Rigid Bicyclic Phosphine" INORGANIC CHEMISTRY (2001), 40(19), 5001-5009 , 16. August 2001 (2001-08-16), XP002234951 Zusammenfassung Seite 5002 -Seite 5003 Seite 5005; Abbildung 3	9-11
X	HUANG, ADRIAN ET AL: "N-Pyrrolyl Phosphines: Enhanced π-Acceptor Character via Carboalkoxy Substitution" ORGANOMETALLICS (1997), 16(15), 3377-3380 ' 22. Juli 1997 (1997-07-22), XP002234952 Zusammenfassung Seite 3378 -Seite 3380; Abbildung 1	9,11
X	BENINCORI T ET AL: "Chiral atropisomeric five-membered biheteroaromatic diphosphines: new ligands of the bibenzimidazole and bindole series" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 529, Nr. 1, 15. Februar 1997 (1997-02-15), Seiten 445-453, XP004061325 ISSN: 0022-328X Seite 446 -Seite 447; Abbildung 4	9,10
X	PETERSON L K ET AL: "THE PREPARATION OF CR(O), MO(O), WO(O), RE(I), RH(I), MO(II) AND PD(II) COMPLEXES OF N-DIPHENYLPHOSPHINOPYRROLE AND -2,5-DIMETHYLPYRROLE" JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, Bd. 43, Nr. 5, 1981, Seiten 935-938, XP009005223 das ganze Dokument	9,11

-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09455

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 06, 4. Juni 2002 (2002-06-04) -& JP 2002 047294 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP), 12. Februar 2002 (2002-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 7 -Seite 8 Seite 13 Seite 15 -Seite 21 Seite 23 -Seite 29 Seite 35 -Seite 36 Seite 40 -Seite 41 Seite 44 -& DATABASE WPI Week 200233 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-288209 XP002234954 & JP 2002 047294 A Zusammenfassung</p>	12
X	<p>WO 99 52915 A (GANCIA EMANUELA ;CHEMI SPA (IT); PICCOLO ORESTE (IT); ZALIANI ANDR) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 11,18,19,22; Abbildungen 2,3 Verbindungen 5-7, 12 und 13</p>	9,11-14
P,X	<p>JACKSTELL, RALF ET AL.: "Synthesis of Pyrrolyl-, Indolyl-, and Carbazolylphosphanes and Their Catalytic Application as Ligands in the Hydroformylation of 2-Pentene" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 18. September 2001 (2001-09-18), Seiten 3871-3877, XP002234953 Wiley-VCH, Weinheim in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p>	9,11-14
A	<p>NAILI S ET AL: "New chiral aminophosphine carboxyphosphinite ligands (AMPCP). Synthesis and application in asymmetric hydrogenation and hydroformylation" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, Nr. 19, 2. Oktober 1998 (1998-10-02), Seiten 3421-3430, XP004339197 ISSN: 0957-4166 das ganze Dokument</p>	9-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09455

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die
Ansprüche Nr.
1-13; 14 (teilweise)
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-8

betreffend ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, wobei in der ersten Stufe (a) ein Katalysator (i), basierend auf einem Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der Formel (I), eingesetzt wird;

2. Ansprüche: 9-11;12;13;14 (teilweise)

betreffend einen Katalysator (i'), ausgewählt aus Katalysator (i) per mehrfachem Disclaimer; ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen mit wenigstens einer olefinischen Doppelbindung durch Umsetzung mit CO/H₂ in Gegenwart von (i) bzw. (i'); die Verwendung von (i') zur Hydroformylierung.

3. Anspruch : 14 (teilweise)

betreffend die Verwendung von (i') zur Carbonylierung.

4. Anspruch : 14 (teilweise)

betreffend die Verwendung von (i') zur Hydrocyanierung.

5. Anspruch : 14 (teilweise)

betreffend die Verwendung von (i') zur Hydrierung.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/09455

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5710344 A	20-01-1998	CN 1236353 A	24-11-1999
		DE 69705858 D1	30-08-2001
		DE 69705858 T2	11-04-2002
		EP 0937022 A1	25-08-1999
		JP 2001503426 T	13-03-2001
		WO 9819985 A1	14-05-1998
EP 0071281 A	09-02-1983	US 4298541 A	03-11-1981
		US 4302401 A	24-11-1981
		BR 8006679 A	30-12-1980
		BR 8006680 A	30-12-1980
		BR 8006681 A	30-12-1980
		DE 3034351 T0	12-03-1981
		DE 3034352 T0	26-03-1981
		DE 3034353 T0	26-03-1981
		DE 3034354 T0	12-02-1981
		EP 0024088 A1	25-02-1981
		EP 0023923 A1	18-02-1981
		EP 0024091 A1	25-02-1981
		EP 0023924 A1	18-02-1981
		EP 0071281 A2	09-02-1983
		EP 0159460 A1	30-10-1985
		GB 2057906 A ,B	08-04-1981
		GB 2086906 A ,B	19-05-1982
		GB 2056989 A ,B	25-03-1981
		JP 55501178 T	25-12-1980
		JP 56500167 T	19-02-1981
		JP 55501179 T	25-12-1980
		JP 63032079 B	28-06-1988
		NL 8020079 T	31-12-1980
		NL 8020086 T	31-12-1980
		NL 8020087 T	31-12-1980
		NL 8020088 T	31-12-1980
		SE 8007079 A	29-10-1980
		SE 439439 B	17-06-1985
		SE 8007080 A	09-10-1980
		SE 449750 B	18-05-1987
		SE 8007139 A	10-10-1980
		SE 449093 B	06-04-1987
		SE 8007140 A	10-10-1980
		SE 8200371 A	22-01-1982
		SE 8204443 A	23-07-1982
		WO 8001689 A1	21-08-1980
		WO 8001690 A1	21-08-1980
		WO 8001692 A1	21-08-1980
		WO 8001691 A1	21-08-1980
		US 4480137 A	30-10-1984
		US 4593141 A	03-06-1986
		US 4390729 A	28-06-1983
WO 0056451 A	28-09-2000	DE 19913352 A1	28-09-2000
		WO 0056451 A1	28-09-2000
		EP 1163051 A1	19-12-2001
		JP 2002539920 T	26-11-2002
DE 10003482 A	02-08-2001	DE 10003482 A1	02-08-2001
		CN 1396896 T	12-02-2003
		WO 0155065 A1	02-08-2001

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/09455

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10003482 A		EP 1257518 A1	20-11-2002
		US 2003022947 A1	30-01-2003
US 5268514 A	07-12-1993	DE 4210026 A1	30-09-1993
		AT 147058 T	15-01-1997
		AU 3545293 A	30-09-1993
		BR 9301325 A	16-11-1993
		CA 2092041 A1	28-09-1993
		CN 1077447 A , B	20-10-1993
		CN 1123289 A	29-05-1996
		DE 59304934 D1	13-02-1997
		DK 562451 T3	20-01-1997
		EP 0562451 A2	29-09-1993
		ES 2098575 T3	01-05-1997
		JP 6107575 A	19-04-1994
		JP 7116080 B	13-12-1995
		MX 9301568 A1	01-11-1993
		SG 44834 A1	19-12-1997
		US 5369162 A	29-11-1994
		ZA 9301989 A	19-10-1993
US 4426542 A	17-01-1984	US 4518809 A	21-05-1985
		US 4598162 A	01-07-1986
EP 0136210 A	03-04-1985	FR 2550201 A1	08-02-1985
		AT 45581 T	15-09-1989
		DE 3479424 D1	21-09-1989
		EP 0136210 A1	03-04-1985
		JP 1798771 C	12-11-1993
		JP 5004395 B	19-01-1993
		JP 60089492 A	20-05-1985
		JP 6092981 A	05-04-1994
		JP 5092983 A	16-04-1993
		US 4877908 A	31-10-1989
		US 5099077 A	24-03-1992
		US 5210202 A	11-05-1993
WO 9952632 A	21-10-1999	CA 2328866 A1	21-10-1999
		EP 1073520 A1	07-02-2001
		JP 2002511433 T	16-04-2002
		WO 9952632 A1	21-10-1999
WO 02083695 A	24-10-2002	WO 02083695 A1	24-10-2002
		WO 03018192 A2	06-03-2003
JP 2002047294 A	12-02-2002	KEINE	
WO 9952915 A	21-10-1999	IT MI980773 A1	11-10-1999
		AU 3814799 A	01-11-1999
		WO 9952915 A1	21-10-1999
		EP 1070075 A1	24-01-2001
		JP 2002511473 T	16-04-2002